

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-273826**  
(43)Date of publication of application : **25.09.2002**

(51)Int.CI.

**B32B 25/08**  
**B29C 65/70**  
**// B29K 21:00**

(21)Application number : **2001-401870**

(71)Applicant : **DAICEL DEGUSSA LTD**

(22)Date of filing : **28.12.2001**

(72)Inventor : **IKUTA TATSU**  
**KOMADA HAJIME**  
**ROKUTA MITSUTERU**

(30)Priority

Priority number : **2001006767** Priority date : **15.01.2001** Priority country : **JP**

## (54) COMPOSITE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composite by directly strongly bonding a resin to a rubber in a wide range of combinations by no use of an adhesive agent.

**SOLUTION:** A vulcanized rubber member vulcanized with a radical generating agent (an organic peroxide and the like) is combined with a resin member made of a thermoplastic resin having at least two in average of a hydrogen atom or a sulfur atom in a molecule each showing an orbital interaction energy coefficient of not less than 0.006 to obtain a composite in which the resin member and the vulcanized rubber member are directly bonded to each other.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **07.10.2004**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The vulcanized-rubber member which the vulcanized-rubber member generated with vulcanization of a non-silicone system unvulcanized rubber and the resin member which consisted of thermoplastics are the complex joined directly, and was vulcanized by the radical generating agent, and the following type (1)  $S = (CHOMO, n) 2/Ec - EHOMO, n + (CLUMO, n) 2/Ec - ELUMO, n$  (1) (among a formula) Ec, CHOMO, n, EHOMO, n, CLUMO, n, ELUMO, and n It is the value by which all were computed with the semiempirical molecular orbital method MOPACPM3. Ec shows the orbital energy (eV) of the radical of a radical generating agent. CHOMO and n show the molecular orbital multiplier of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the n-th hydrogen atom which constitutes the base unit of thermoplastics, or a sulfur atom. EHOMO and n show the orbital energy (eV) of said HOMO, and CLUMO and n show the molecular orbital multiplier of a minimum sky molecular orbital (LUMO) of said n-th hydrogen atom or a sulfur atom. ELUMO and n — the orbital energy (eV) of said LUMO — being shown — the complex which consists of combination with the resin member containing the thermoplastics which has an average of two the hydrogen atoms or sulfur atoms whose orbital interaction energy coefficient S expressed is 0.006 or more at least in a monad. However, the aliphatic series polyamide system resin with which the above-mentioned combination has (1) amino group, Combination with a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber, and (2) aliphatic-series polyamide system resin. When (4) thermoplastics is polyamide system resin excluding the combination of combination with the unvulcanized rubber containing a silane compound, (3) epoxy-group content resin, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber, Including a vulcanization activator polyfunctional in an unvulcanized rubber, when (5) thermoplastics is polyphenylene ether system resin, an unvulcanized rubber shall contain a vulcanization activator.

[Claim 2] Complex according to claim 1 whose thermoplastics is at least one sort of thermoplastics chosen from polyamide system resin, polyester system resin, polyether system resin, polyolefine system resin, polyurethane system resin, and thermoplastic elastomer.

[Claim 3] Complex according to claim 1 with which thermoplastics was chosen from aliphatic series polyamide system resin, aromatic polyester system resin, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, polysulfide system resin, polyolefine system resin, polyurethane system resin, a polyamide system elastomer, the polyester system elastomer, the polyurethane system elastomer, the polystyrene system elastomer, and the polyolefine system elastomer and which is a kind at least.

[Claim 4] Complex according to claim 1 with which rubber was chosen from diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, and urethane system rubber and which is a kind at least.

[Claim 5] Complex according to claim 1 with which the radical generating agent was chosen from organic peroxide, the azo compound, and the sulfur content organic compound and which is a kind at least.

[Claim 6] Complex according to claim 1 whose radical generating agent is organic peroxide.

[Claim 7] Complex according to claim 1 whose rate of a radical generating agent is 1 – 10 weight section to the unvulcanized-rubber 100 weight section.

[Claim 8] Complex according to claim 1 with which one [ at least ] component contains a vulcanization activator among an unvulcanized rubber and thermoplastics.

[Claim 9] Complex according to claim 8 whose vulcanization activator is the organic compound which has at least two polymerization nature unsaturated bonds in a monad.

[Claim 10] Complex according to claim 8 whose rate of a vulcanization activator is 0.1 – 10 weight section to one [ at least ] component 100 weight section among an unvulcanized rubber and thermoplastics.

[Claim 11] Complex according to claim 1 with which thermoplastics contains the vulcanization assistant which consisted of compounds which have at least an average of two hydrogen atoms whose orbital interaction energy coefficient S according to claim 1 is 0.006 or more in a monad.

[Claim 12] Complex according to claim 11 whose rate of a vulcanization assistant is 0.1 – 30 weight section to the thermoplastics 100 weight section.

[Claim 13] Complex according to claim 1 which consists of following combination.

(a) Polyamide system resin and combination (b) polyamide system resin with the unvulcanized rubber which has not denaturalized by the carboxyl group or the acid-anhydride radical, The aromatic polyester system resin which was chosen from the combination (c) amino group and an oxy-alkylene group with the unvulcanized rubber which does not contain an alkoxysilane compound, including organic peroxide and a polyfunctional vulcanization activator and which has a kind at least, Combination (d) polyacetal system resin with the unvulcanized rubber containing organic peroxide, Combination (e) polyphenylene ether system resin with the unvulcanized rubber containing organic peroxide, Combination (f) polysulfide system resin with the unvulcanized rubber containing organic peroxide and a vulcanization activator, A combination (g) polypropylene regin with the unvulcanized rubber containing organic peroxide, Combination of the combination (i) thermoplastic elastomer of combination (h) polyurethane system resin with the unvulcanized rubber containing organic peroxide, and the unvulcanized rubber containing organic peroxide, and the unvulcanized rubber containing organic peroxide [claim 14] It uses combining thermoplastics according to claim 1 and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent. Among the resin constituent which is the approach of manufacturing the complex which the resin member which consisted of thermoplastics, and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined, and consisted of thermoplastics, and a resin member, one shaping resin material, In the contact surface with this shaping resin material, a radical generating agent is activity. How to manufacture the complex which said molded rubber material was made to vulcanize or construct a bridge while contacting one molded rubber material among the rubber constituent which contains non-vulcanized rubber at least, and its preforming object and fabricating, and the resin member and the rubber member joined.

[Claim 15] The manufacture approach according to claim 14 that one [ which was chosen from an unvulcanized rubber and thermoplastics / at least ] component contains a vulcanization activator.

[Claim 16] The manufacture approach according to claim 14 that thermoplastics contains the vulcanization assistant which consisted of compounds which have at least an average of two hydrogen atoms whose orbital interaction energy coefficient S according to claim 1 is 0.006 or more in a monad.

[Claim 17] The manufacture approach according to claim 14 of manufacturing the complex which the vulcanization activator was made being placed between the contact surfaces of shaping resin material and molded rubber material, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 18] The manufacture approach according to claim 14 of manufacturing the complex which the paint containing a vulcanization activator and the vulcanization assistant which consisted of compounds which have at least an average of two hydrogen atoms whose orbital interaction energy coefficient S according to claim 1 is 0.006 or more in a monad was made being placed between the contact surfaces of shaping resin material and molded rubber material, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 19] How to manufacture the complex which the vulcanization activator was made to be placed between the contact surfaces of the resin member which consisted of thermoplastics according to claim 1, and a vulcanized-rubber member, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 20] How to manufacture the complex which the paint containing a vulcanization activator and the vulcanization assistant which consisted of compounds which have at least an average of two hydrogen atoms whose orbital interaction energy coefficient S according to claim 1 is 0.006 or more in a monad was made to be placed between the contact surfaces of the resin member which consisted of thermoplastics according to claim 1, and a vulcanized-rubber member, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 21] It uses combining thermoplastics according to claim 1 and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent. It is the approach of manufacturing the complex which the resin member which consisted of thermoplastics, and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined. How to manufacture the complex which the processing side and unvulcanized-rubber constituent of said resin member were contacted, and the vulcanized-rubber member and the resin member joined after processing the front face of a resin member with the solvent made to dissolve or swell this resin member.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Thermoplastics and rubber join to one and this invention relates to complex (or compound member) useful as a machine part, autoparts, etc., and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] It considers as the approach of carrying out the compound unification of the resin shaping section and the rubber shaping section, and the method of pasting up a resin Plastic solid and a rubber Plastic solid using adhesives is learned. However, the approach using adhesives has a complicated process, is complicated, and cost not only becomes high, but cannot necessarily acquire sufficient adhesive property. [ of production control ]

[0003] On the other hand, the complex which resin and rubber joined directly is proposed. For example, JP,50-25682,A is made to carry out friction contact of thermoplastics components, such as polyformaldehyde and an olefin polymer, and this thermoplastics component and the rubber components which compatibility vulcanized (polybutadiene, nitril, etc.), a plastics front face is fused to it, and the manufacture approach of the rubber-plastics complex made to solidify with a plastics component and a rubber component contacted is indicated. However, it is difficult it to be not only difficult to restrict the configuration like the joint of complex and to obtain the complex of the thermoplastics Plastic solid of a complicated configuration, and a rubber Plastic solid by this approach, but to raise the productivity of complex.

[0004] The method of manufacturing complex is indicated by JP,61-204260,A about polyphenylene ether-rubber complex by heat-treating the polyphenylene ether system resin which may contain the styrene system polymer and the additive, and the synthetic rubber which consisted of SBR, BR, IR, IIR, etc. under existence of a vulcanization system. That the double bond content rubber which a rubber component can sulfur vulcanize is suitable, and using a sulfur content compound as a vulcanization activator are indicated by this reference. Furthermore, the example using the rubber constituent which contains E-SBR rubber or BR rubber, a peroxide vulcanization agent, or a sulfur vulcanizing agent system in the example of a comparison of this reference (Table 2) as a rubber component is indicated.

[0005] The manufacture approach of the complex which carries out afterbaking and carries out adhesion unification which carried out the laminating of the non-vulcanized rubber sheet with which critical surface tension contains the rubber component of 37 – 39 mN/m to the shaping member of ABS plastics is indicated by JP,5-301973,A about ABS-plastics-rubber complex. Carrying out heating adhesion of acrylonitrile content thermoplastics (AS, ABS plastics, etc.) and the acrylonitrile content rubber, and obtaining a compound member is proposed by JP,9-124803,A. However, by these approaches, since it has joined using the compatibility of thermoplastics and rubber, the class of resin and rubber is restricted greatly and practicality becomes quite narrow.

[0006] Using the rubber component which contains a carboxyl group or acid-anhydride radical content rubber, a peroxide, vulcanization activators (ethylene glycol dimethacrylate, triallyl isocyanurate, etc.), and an alkoxy silane compound as a rubber component in the approach of manufacturing complex by vulcanizing polyamide system resin and a rubber component under existence of a vulcanization system is proposed by JP,2-150439,A, JP,3-133631,A, and JP,3-138114,A about polyamide-rubber complex. By these reference, polyamide system resin with more [ mainly ] end amino group than an end carboxyl group is used as aliphatic series polyamide system resin. In order to use a reaction with the amino group, a carboxyl group, or an acid-anhydride radical for these reference by the approach of a publication, it is difficult to restrain the class of resin and rubber greatly and to obtain resin / rubber complex broadly.

[0007] The approach which a polyamide and vulcanized rubber contact the rubber composition containing a polyamide Plastic solid, and a peroxide vulcanization agent and a silane compound, and vulcanize in

manufacture of the member combined firmly is indicated by JP,7-11013,A. It is indicated that resin and rubber did not paste it even if it contacted in it the EPDM rubber which contains polyamide system resin, and a peroxide (perkadox 14/40) and butanediol dimethacrylate (BDMA) in the example of a comparison (the 2nd table) and vulcanized it in it, while it was indicated by this reference that a rubber composition may be made to contain a vulcanization activator etc. as occasion demands. Therefore, it is difficult to manufacture a compound member, without using an expensive silane compound.

[0008] Obtaining a compound member is proposed by JP,8-156188,A by sticking an epoxy group content resin member, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical content rubber member, and vulcanizing. However, since this approach is also compound-ized using the reaction of an epoxy group and a carboxyl group, it is difficult to restrain the class of resin and rubber greatly and to obtain complex broadly.

[0009] Using the rubber component which contains a vulcanization activator according to rubber, a peroxide vulcanization agent, two organic functions or polyfunctional maleimide, and the need about polyester rubber complex in manufacture of the complex of the thermoplastic polyester as a hard component and the vulcanized rubber as an elasticity component (JP,7-304880,A), and using the rubber component which contains a vulcanization activator according to rubber, a peroxide vulcanization agent, a silane compound, and the need (JP,7-166043,A) are proposed. Furthermore, obtaining a compound sheet is indicated by JP,10-58605,A about the complex film of a resin film and a rubber film by carrying out the laminating of base material films (polyester film etc.) and the rubber films (silicone rubber, ethylene propylene system rubber, etc.) which contain polyfunctional methacrylate as an adhesive amelioration agent, and vulcanizing them. However, it is difficult to join polyester and rubber with high bond strength, and to unify by these approaches.

[0010] Thus, in a Prior art, trial-and-error are pursuing the combination of thermoplastics and rubber with high bonding strength, and it is universally difficult combination and to join thermoplastics and rubber firmly.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the complex which can join resin and rubber directly and firmly in broad combination, and its manufacture approach, without using adhesives.

[0012] Other purposes of this invention are to offer the complex excellent in the bond strength of resin and rubber, and its manufacture approach.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may attain said technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, the hydrogen atom or sulfur atom which has a specific orbital interaction energy coefficient by the molecular orbital method has high activity to a radical generating agent. The thermoplastics which has two or more high hydrogen atoms or sulfur atoms of activity in a monad, When used combining the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, it found out that direct adhesion could be universally carried out in the broad combination of resin and rubber with vulcanization or bridge formation of an unvulcanized rubber, and this invention was completed.

[0014] That is, the vulcanized-rubber member generated with vulcanization of an unvulcanized rubber and the resin member which consisted of thermoplastics are the complex joined directly, and the complex of this invention consists of combination with the resin member containing the thermoplastics which has at least an average of two the hydrogen atoms or sulfur atoms whose orbital interaction energy coefficient S expressed in the following formula (1) as the vulcanized-rubber member vulcanized by the radical generating agent is 0.006 or more in a monad.

[0015]

$S = (\text{CHOMO, } n) 2 / |\text{Ec} - \text{EHOMO, } n| + (\text{CLUMO, } n) 2 / |\text{Ec} - \text{ELUMO, } n|$  (1) (among a formula) Ec, CHOMO, n, EHOMO, n, CLUMO, n, ELUMO, and n It is the value by which all were computed with the semiempirical molecular orbital method MOPACPM3. Ec shows the orbital energy (eV) of the radical of a radical generating agent. CHOMO and n show the molecular orbital multiplier of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the n-th hydrogen atom which constitutes the base unit of thermoplastics, or a sulfur atom. EHOMO and n show the orbital energy (eV) of said HOMO, CLUMO and n show the molecular orbital multiplier of a minimum sky molecular orbital (LUMO) of said n-th hydrogen atom or a sulfur atom, and ELUMO and n show the orbital energy (eV) of said LUMO.

In addition, the above-mentioned combination does not include the combination of the aliphatic series polyamide system resin which has (1) amino group, combination with a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber and (2) aliphatic-series polyamide system resin, combination with the unvulcanized rubber containing a silane compound and (3) epoxy-group content resin, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber. Furthermore, including a vulcanization activator polyfunctional in an unvulcanized rubber, when (4) thermoplastics is polyamide system resin, when (5)

thermoplastics is polyphenylene ether system resin, an unvulcanized rubber shall contain a vulcanization activator.

[0016] As said thermoplastics, various resin, for example, polyamide system resin, polyester system resin, polyether system resin, polyolefine system resin, polyurethane system resin, thermoplastic elastomer, etc. can be used. As rubber, broad rubber, for example, diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, urethane system rubber, etc. can be used. Organic peroxide, an azo compound, a sulfur content organic compound, etc. are contained in a radical generating agent. Among said unvulcanized rubber and thermoplastics, one [ at least ] component may contain vulcanization activators (for example, organic compound which has at least two polymerization nature unsaturated bonds in a monad), and may contain vulcanization assistants (for example, compound which has the hydrogen atom said whose orbital interaction energy coefficient S is 0.006 or more in [ at least two ] a monad) in said thermoplastics.

[0017] By the approach of this invention, it uses combining said thermoplastics and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, and the complex which the resin member constituted with thermoplastics and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined is manufactured. Among the resin constituent which consisted of this approach with thermoplastics, and a resin member, one shaping resin material, In the contact surface with this shaping resin material, a radical generating agent is activity. While contacting one molded rubber material among the rubber constituent which contains non-vulcanized rubber at least, and its preforming object and fabricating, said molded rubber material may be made to vulcanize or construct a bridge, and the complex which the resin member and the rubber member joined may be manufactured. In addition, one [ which was chosen from said unvulcanized rubber and said thermoplastics / at least ] component may contain said vulcanization activator, and may contain said vulcanization assistant in said thermoplastics.

[0018] Moreover, said vulcanization activator (and paint containing said vulcanization assistant) is made to be placed between the contact surfaces of said shaping resin material and molded rubber material, hot forming is carried out to the approach of this invention, and the method of manufacturing the complex which the resin member and the rubber member joined is also included in it.

[0019] Furthermore, a vulcanization activator (and paint containing said vulcanization assistant) is made to be placed between the contact surfaces of the resin member which consisted of thermoplastics, and a vulcanized-rubber member, hot forming is carried out to the approach of this invention, and the method of manufacturing the complex which the resin member and the rubber member joined is also included in it. In this approach, thermoplastics and vulcanized rubber can be used not only in the combination of the resin member from the resin constituent which consisted of said thermoplastics, and the vulcanized-rubber member from the unvulcanized-rubber constituent which consisted of a radical generating agent and an unvulcanized rubber but in various combination. Furthermore, after processing the front face of a resin member with the solvent made to dissolve or swell this resin member (spreading processing), the processing side and unvulcanized-rubber constituent of said resin member may be contacted, and the complex which the vulcanized-rubber member and the resin member joined may be manufactured. By this approach, after removing the solvent which processed the resin member, even if it contacts the processing side and unvulcanized-rubber constituent of a resin member, high adhesion is acquired.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The resin which has two or more hydrogen atoms (active hydrogen atom) or sulfur atoms (activity sulfur atom) (these hydrogen atoms and a sulfur atom may be hereafter called an activity atom) in which high activity is shown to a radical generating agent as said thermoplastics which constitutes a [resin member] resin member can be chosen. That is, orbital interaction energy coefficient S which can choose thermoplastics according to the class of radical generating agent, for example, is expressed with the following formula (1) has an activity atom more than constant value (for example, 0.006, preferably 0.008). desirable orbital interaction energy coefficient S of an activity atom -- 0.006 to 0.06 -- it is 0.007 to 0.05 (especially 0.01-0.045) extent preferably. An average of 2.5 or more (about 2.5-5000 pieces) number of these activity atoms is an average of three or more (about 3-1000 pieces) still more preferably preferably two or more (about 2-10000 pieces) averages among the monad of thermoplastics depending on the binding sites (an end, branched chain, principal chain, etc.) of the functional group which has an activity atom. The number of the activity atoms in a thermoplastics monad is usually two to 100 (preferably 2.5-50, still more preferably 3-25, especially 3-20) extent. If the thermoplastics which fulfills such conditions is chosen, on the occasion of vulcanization of a rubber component, crosslinking reaction will advance also in the interface of a rubber component and a thermoplastics component, and both will be joined firmly.

[0021]

$$S = (CHOMO,n)2 / |Ec - EHOMO,n| + (CLUMO,n)2 / |Ec - ELUMO,n| \quad (1)$$

(Ec, CHOMO, n, EHOMO, n, CLUMO, n, ELUMO, and n among a formula) It is the value by which all were

computed with the semiempirical molecular orbital method MOPACPM3. Ec shows the orbital energy (eV) of the radical of a radical generating agent. CHOMO and n show the molecular orbital multiplier of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the n-th hydrogen atom which constitutes the base unit of thermoplastics, or a sulfur atom. EHOMO and n show the orbital energy (eV) of said HOMO, CLUMO and n show the molecular orbital multiplier of a minimum sky molecular orbital (LUMO) of said n-th hydrogen atom or a sulfur atom, and ELUMO and n show the orbital energy (eV) of said LUMO.

In MOPACPM3 of a formula (1), it is one of the molecular orbital methods (MO). one of the approximation which a molecular orbital method argues that the electronic states of a molecule are -- it is -- Huckel -- the experiential approaches, such as law, and Huckel -- it can divide roughly into three, the semiempirical method which raised approximation of law, and the un-experiential approach of asking for a molecular orbital only by count strictly. In recent years, the semiempirical method and the un-experiential approach are the main approaches with development of a computer. A molecular orbital method is one of the most leading approaches of connecting the molecular structure and its chemical reactivity. For example, the registration number of cases about the molecular orbital method in a Japanese technology document information database (JOIS) is about 53000 affairs (period: 1980– May, 2000), when a keyword is searched as a "molecular orbital method." NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) whose MOPACPM3 is one-of said the semiempirical methods -- it is the approach of making the nucleus of law.

[0022] MOPACPM3 is used in order to mainly consider the reaction of an organic compound, and it is explained by many reference, books ["molecular orbital method MOPAC guidebook" (Tsuneo Hirano, the Tanabe \*\*\*\*\*), "3 \*\* and a guide to quantum chemistry" (work besides Sadajiro Yonezawa, Kagaku-Dojin, 1983), and a "computational chemistry guidebook" (a translation besides Eiji Osawa, Tim Clark work, Maruzen, 1985)], etc.

[0023] The base unit in a formula (1) means the molecular structure like a model formed per about 1–3 loops as the end of a giant molecule. That is, since there are too many atoms which constitute a molecule when calculating about a high molecular compound by MOPACPM3, it is difficult to calculate for the molecule itself. Therefore, you may calculate for the molecular structure model (base unit) formed per the end of a giant molecule, and about 2–3 repeats. For example, generally, although the molecular structure (loop unit) of polybutylene terephthalate (PBT) is expressed with chemical formula–(CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–C(=O)–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C(=O)–O) n– By said formula (1), a base unit may be calculated for convenience as HO–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–C(=O)–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C(=O)–OH.

[0024] When orbital interaction energy coefficient S of a formula (1) may be called a reactivity index, it is defined as various books etc., it explains and it discusses chemical reactivity, it is a parameter very generally used. For example, it is indicated by the "introduction frontier orbital theory" (72 pages, Shin-ichi Yamabe, the Inagaki \*\*\*\*\* Kodansha SAIENTIFIKU, 1989) that orbital interaction energy coefficient S is a formula showing the view "when two orbits interact, an interaction becomes stronger as (a) energy difference is small, and the (b) lap is large." The formula (1) is based on the view of superdelocalizability (Sr) which the late Dr. Fukui who won the Nobel Prize announced in 1954 (refer to 71 pages, Imoto \*\*\*\* Kagaku-Dojin, and 1986 "in order to use a molecular orbital method"), and the formula (1) and the same formula are drawn from the view of Sr in various books and reference.

[0025] When a molecular orbital method discusses the molecular structure and its chemical reactivity, I hear that an important thing is an approach already recognized widely, and there is here. Therefore, orbital interaction energy coefficient S [1–/eV] defined by the formula (1) is the parameter for specifying mere not a notional numeric value but ingredient, physical–properties values (molecular weight, functional group, etc.), and a numeric value that has the same implications.

[0026] In addition, although it is desirable to calculate by MOPACPM3 based on the molecular structure of a radical as for the orbital energy Ec of the radical of a radical generating agent (eV), based on the class of radical generating agent, a predetermined value may be used for convenience. For example, a radical generating agent may calculate as Ec=–6eV in the sulfur content organic compound in organic peroxide, are excluding Ec=–8eV and excluding [ agent ] Ec=–5eV and sulfur with an azo compound.

[0027] As a hydrogen atom (active hydrogen atom) whose orbital interaction energy coefficient S is more than constant value (for example, 0.006) When a radical generating agent is organic peroxide, an amino (–NH<sub>2</sub>) radical (for example, the end amino group) and an imino (–NH–) radical (for example, a principal chain or an end imino group --) Mercapto (–SH) radicals, such as a –NH–radical of amide association, a methyl (–CH<sub>3</sub>) radical, Hydrogen atoms, such as a methylene (–CH<sub>2</sub>–) radical (the methylene group which adjoins an electronic suction nature machine, i.e., an activity methylene group), and a methylidyne (–CH=) radical (a principal chain or methylidyne radical of an end), are mentioned.

[0028] Moreover, as a sulfur atom (activity sulfur atom) whose orbital interaction energy coefficient S is more than constant value (for example, 0.006), when a radical generating agent is organic peroxide, sulfur atoms, such as a thio radical (–S–), a mercapto (–SH) radical, alkylthio groups (C<sub>1</sub>–4 alkylthio groups, such

as a methylthio radical and an ethyl thio radical etc.), and a sulfinyl group ( $-SO-$ ), are mentioned.

[0029] As said methyl group, the methyl group combined with an alkylene chain, a cyclo alkylene chain, or an aromatic series ring, the methyl group (methyl group of a methoxy group) combined with an oxygen atom can be illustrated, for example. The methylene group which adjoins nitrogen atoms contiguous to the oxygen atom of oxy-(Pori) alkylene units, such as an oxy-(Pori) methylene unit and an oxyethylene (Pori) unit, such as an amino group besides a methylene group and an imino group, as a methylene group, for example can be illustrated. As a methylidyne radical, the methylidyne radical of the alpha position which adjoins the amino group or an imino group, for example, the methylidyne radical of the alpha position over the amino group of an amino cycloalkyl radical etc., can be illustrated, for example.

[0030] Thermoplastics should just have the activity atom of plurality (for example, two or more pieces) on the average in the monad. That is, generally thermoplastics is the mixture of many molecules with which not a single molecule but structures, chain length, etc. differ partly. Therefore, when it calculates about two or more main base units with which no molecules need to have two or more activity atoms, and are expected to be, the number of average activity atoms should just be two or more per monad. For example, the number of the active hydrogen atoms contained in the polymer (polyamide 66) which has loop unit-  
(NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- (C=O))<sub>n</sub>- It can calculate based on model base unit NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C(=O)-OH, and when a radical generating agent is organic peroxide, two hydrogen atoms of two ends NH are active hydrogen atoms (namely, S>=0.006). In this case, several [ an average of ] Ns of the active hydrogen atom in a monad are computable with the ratio of two ends NH of the polymer (polyamide 66) as the aggregate, and an end COOH radical based on the following formula (2) about a polyamide 66.

[0031] N=2xA (2)

(A shows the number of two ends NH of the average in a monad among a formula) for example, the case of end NH<sub>2</sub> set / end COOH radical =1 / 1 (mole ratio) -- several [ of two ends NH in a monad ] -- several [ of the active hydrogen atom in A= 1 piece and a monad ] -- they are N= 2 pieces. moreover, the case of end NH<sub>2</sub> set / end COOH radical =1 / 2 (mole ratio) -- several [ of two ends NH in a monad ] -- several [ of the active hydrogen atom in A = 2/3 piece and a monad ] -- it is N = 4/3 piece.

[0032] In addition, when it is mixed resin which consisted of two or more resin which has the activity atomic number from which thermoplastics differs, the activity atomic number of mixed resin can also be expressed with the average of the activity atomic number which each resin has. That is, the activity atomic number on the appearance of mixed resin is computable by computing an activity atomic number according to an individual from the base unit of each resin which constitutes mixed resin, and computing the average of an activity atomic number based on the weight rate of each resin. For example, mixed resin consists of said N= 2 polyamides 66 (A) and said N = 4/3 polyamide 66 (B), and when it is (A)/(B)=1 / 1 (weight ratio), it can be considered that the activity atomic number in a mixed resin monad is N = 5/3 piece. Moreover, mixed resin consists of said N= 2 polyamides 66 (A) and a polyamide 66 (C) all whose ends are carboxyl groups (that is, N= 0 piece), and when it is (A) / (C) =3 / 1 (weight ratio), it can be considered that the activity atomic number in a mixed resin monad is N = 3/2 piece.

[0033] Thermoplastics is not restricted especially as long as it has two or more activity atoms in a monad, but the resin of the broad range, for example, polyamide system resin, polyester system resin, polyether system resin (polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, polysulfide system resin, etc.), polyolefine system resin, polyurethane system resin, thermoplastic elastomer, etc. are contained. Moreover, even if it is resin which is not equipped with said two or more activity atoms, it can reform to thermoplastics with high bonding strength with a rubber member by introducing an activity atom. These thermoplastics is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. When using combining two or more sorts of thermoplastics, a resin constituent may form compound resin constituents, such as a polymer alloy.

[0034] In addition, although especially the molecular weight of thermoplastics is not limited, the concentration of the activity atom in resin may fall relatively, the bridge formation rate between resin and rubber and a consistency may fall, and the contribution of an activity atom to junction may fall as a result as the molecular weight increases, even if it is the polymer which has two or more above-mentioned activity atoms in a molecule. Therefore, the lower one of the molecular weight of resin is advantageous. this invention -- setting -- the molecular weight of resin -- usually -- number average molecular weight 3000-400000 -- desirable -- 5000-100000 -- it is 5000-50000 more preferably, for example, is 8000 to about 20000.

[0035] (1) As polyamide system resin polyamide system resin, aliphatic series polyamide system resin, alicycle group polyamide system resin, aromatic polyamide system resin, etc. are mentioned, and aliphatic series polyamide system resin is usually used, as aliphatic series polyamide system resin -- an aliphatic

series diamine component (a tetramethylenediamine --) C4-10 alkylene diamines, such as a hexamethylenediamine, and an aliphatic series dicarboxylic acid component (an adipic acid --) A condensate with with a carbon numbers [, such as a sebacic acid and dodecane diacid, ] of about four to 20 alkylene dicarboxylic acid etc. For example, (a polyamide 46, a polyamide 66, a polyamide 610, a polyamide 612), etc., Independent or the copolymer (for example) of lactams (with a carbon numbers [, such as epsilon caprolactam and omega-RAURO lactam, ] of about four to 20 lactam etc.), or amino carboxylic acids (with a carbon number [ of omega-amino undecanoic acid etc. ] of about four to 20 amino carboxylic acid etc.) Copoly amides (for example, polyamides 6/11, polyamides 6/12, polyamides 66/11, polyamides 66/12, etc.) which these polyamide components copolymerized, such as a polyamide 6, a polyamide 11, and a polyamide 12, are mentioned.

[0036] As alicycle group polyamide system resin, the polyamide which used alicycle group diamine and/or alicycle group dicarboxylic acid is mentioned as a part of said aliphatic series diamine component and/or aliphatic series dicarboxylic acid component [ at least ]. The condensation product of said aliphatic series dicarboxylic acid component and alicycle group diamine components, such as screw (it is KISHIRU to amino cyclo) alkanes [ Cyclo C5-8 cycloalkyl diamine /, such as KISHIRU diamine, /; ], such as screw (it is KISHIRU to amino cyclo) methane, 2, and 2-screw (it is KISHIRU to amino cyclo) propane, is contained in an alicycle group polyamide, for example.

[0037] The polyamide one [ at least ] component of whose is an aromatic series component at aromatic polyamide system resin among said aliphatic series diamine component and an aliphatic series dicarboxylic acid component. For example, the polyamide whose diamine component is an aromatic series component [the condensation product of aromatic series diamines (meta-xylylene diamine etc.), such as MXD-6, and aliphatic series dicarboxylic acid] etc., the polyamide [aliphatic series diamines (trimethyl hexamethylenediamine etc.) whose dicarboxylic acid components are aromatic series components, and aromatic series dicarboxylic acid (a terephthalic acid --) The polyamide [all aromatic polyamide (aramid etc.), such as Pori (m-phenylene isophthalamide), etc.] whose], such as condensation product, diamine component, and dicarboxylic acid component with isophthalic acid etc. are an aromatic series component is contained.

[0038] The polyamide and denaturation polyamides (N-alkoxy methyl polyamide etc.) which introduced branched chain structure are also further contained in polyamide system resin using the polyamide, a small amount of polyfunctional polyamine, and/or the polycarboxylic acid component which use dimer acid as a dicarboxylic acid component.

[0039] the hydrogen atoms (the hydrogen atom of a methylene group, hydrogen atom of a methylidyne radical, etc.) combined with the hydrogen atom combined with the carbon atom like alpha-to the hydrogen atom of the end amino group, and the end amino group in polyamide system resin, and the carbon atom which adjoins the -NH-radical of amide association -- especially the hydrogen atom of the end amino group constitutes an active hydrogen atom.

[0040] In polyamide system resin the rate of two ends NH and an end COOH radical When it is not limited, for example, an active hydrogen atom is especially constituted from a hydrogen atom of the end amino group, and a hydrogen atom like alpha-carbon, the end amino group / end carboxyl group =10/90 - 100 / 0 (mole ratio) extent -- desirable -- 20/80-100/ -- it can choose from the range of 100/[ 25/75 - ] 0 (mole ratio) extent still more preferably 0 (mole ratio) extent. moreover, the case where an active hydrogen atom is constituted only from a hydrogen atom of the end amino group -- the end amino group / end carboxyl group =50/50 - 100 / 0 (mole ratio) extent -- desirable -- 60/40-100/ -- you may be 100/[ 70/30 - ] 0 (mole ratio) extent still more preferably 0 (mole ratio) extent.

[0041] (2) Although polyester system resin polyester system resin may be aliphatic series polyester system resin, aromatic polyester system resin, for example, polyalkylene ant rate system resin, or saturation aromatic polyester system resin is usually used. as aromatic polyester system resin -- poly C 2-4 alkylene terephthalate [, such as polyethylene terephthalate (PET) and polybutylene terephthalate (PBT), ]; -- KISHIRU dimethylene terephthalate (PCT) etc. is contained to poly C 2-4 alkylene naphthalate (for example, polyethylenenaphthalate etc.);1 corresponding to this polyalkylene terephthalate, and 4-cyclo. Polyester system resin may be copoly ester which includes an alkylene ant rate unit as a principal component (for example, 50 % of the weight or more), and can illustrate aliphatic series dicarboxylic acid, such as unsymmetrical aromatic series dicarboxylic acid, such as two to C6 alkylene glycol, such as ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, and hexandiol, two to polyoxy C4 alkylene glycol, a phthalic acid, and isophthalic acid, or an acid anhydride of those, and an adipic acid, etc. for a copolymerization component. furthermore, little polyol and/or polycarboxylic acid -- using -- a line -- branched chain structure may be introduced into polyester.

[0042] When aromatic polyester system resin does not have said activity atom by predetermined concentration, the denaturation polyester system resin (for example, aromatic polyester system resin

which was chosen from the amino group and an oxy-alkylene group and which has a kind at least) which denaturalized with the denaturation compound which has an activity atom may be used. As an activity atom and a compound which has an active hydrogen atom especially polyamine (aliphatic series diamines, for example, ethylenediamine, and trimethylene diamine --) Propylenediamine, a tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, A hexamethylenediamine, a trimethyl hexamethylenediamine, 1, 7-diamino heptane, A with a carbon number of about two to ten straight chain or branched-chain alkylene diamines, such as 1 and 8-diamino octane etc.; Alicycle group diamines For example, isophorone diamine, screw (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, Screw (aminomethyl) cyclohexane etc.; Aromatic series diamines For example, a phenylenediamine, xylylene diamine, diamino diphenylmethane, etc., polyols (for example, an oxyethylene (Pori) glycol and an oxy-(Pori) trimethylene glycol --) (Pori) oxy-(Pori) C2-4 alkylene glycol, such as an oxypropylene glycol and oxy-(Pori) tetramethylene glycol, -- etc. -- it can illustrate.

Denaturation can carry out heating mixing of polyester resin and the denaturation compound, and can be performed using amidation, esterification, or an ester exchange reaction. According to the amount of the active hydrogen atom in said compound, 0.2-1.5 mols of extent of the denaturation of polyester system resin may be about 0.3-1 mol still more preferably preferably 0.1-2 mols of denaturation compounds as opposed to one mol (hydroxyl or carboxyl group) of functional groups of polyester system resin. the case where it uses for an ester exchange reaction -- the amount of the oxy-(Pori) C2-4 alkylene glycol used -- the polyester system resin 100 weight section -- receiving -- 1 - 50 weight section extent -- you may be 5 - 30 weight section extent preferably.

[0043] The hydrogen atom of the methylene group which adjoins the oxygen atom of an oxy-(Pori) alkylene unit usually constitutes an active hydrogen atom from polyester system resin. By denaturation polyester system resin Usually, the hydrogen atom of the end amino group and the hydrogen atom combined with the carbon atom like alpha-to the end amino group, the hydrogen atoms (the hydrogen atom of a methylene group, hydrogen atom of a methyldyne radical, etc.) combined with the carbon atom which adjoins the -NH-radical of amide association -- especially the hydrogen atom of the end amino group constitutes an active hydrogen atom.

[0044] (3) Polyoxyalkylene series resin, polyphenylene ether system resin, and polysulfide system resin (poly thioether system resin) are contained in Pori (thio) ether system resin polyether system resin. As polyoxyalkylene series resin, one to polyoxy C4 alkylene glycol, such as a poloxymethylene glycol, polyoxy ethylene glycol, a polyoxypropylene glycol, a poloxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, and poloxy tetramethylene glycol, etc. is contained. Polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, and polysulfide system resin are contained in desirable polyether system resin.

[0045] (3a) Polyacetal system resin polyacetal system resin may be a homopolymer (homopolymer of formaldehyde), and you may be a copolymer (copolymer of a trioxane and ethyleneoxide and/or 1, and 3-dioxolane etc.). Moreover, the end of polyacetal system resin may be blocked and stabilized. The hydrogen atom of an oxy-methylene unit, the hydrogen atom of the alkoxy group (especially methoxy group) which blocked the end, especially the hydrogen atom of an oxy-methylene unit constitute an active hydrogen atom from polyacetal system resin, for example.

[0046] (3b) A blend or the modified resin which carried out the graft is contained in polyphenylene ether system resin polyphenylene ether system resin in the copolymer of various resin which uses 2 and 6-dimethyl phenylene oxide as principal component, 2 [ for example, ], and 6-dimethyl phenylene oxide, and phenols, and styrene resin. The hydrogen atom of the methyl group combined with the benzene ring constitutes an active hydrogen atom from polyphenylene ether system resin, for example.

[0047] (3c) Polysulfide system resin (poly thioether system resin)

Polysulfide system resin will not be limited especially if it is resin which has a thio radical (-S-) in a polymer chain. As such resin, polyphenylene sulfide resin, poly disulfide resin, poly biphenylene sulfide resin, poly ketone sulfide resin, poly thioether sulfone resin, etc. can be illustrated, for example. Moreover, polysulfide system resin may have substituents, such as an amino group, like Pori (amino phenylene sulfide). Desirable polysulfide system resin is polyphenylene sulfide resin. The thio radical in a principal chain constitutes an activity sulfur atom from polysulfide system resin. For example, the number N of averages of the activity sulfur atom in a monad can be calculated about polyphenylene sulfide resin based on model base unit Cl-C6H4-S-C6H4-S-C6H4-Cl, and it is N= 2.

[0048] (4) The copolymers (an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer, ethylene-(meta) acrylic ester copolymer, etc.) of independent or the copolymer of olefins, such as polyethylene, polypropylene, ethylene propylene rubber, and Pori (methyl pentene -1), and an olefin and a copolymeric monomer are mentioned to polyolefine system resin polyolefine system resin. These polyolefine system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0049] A propylene content is contained in desirable polyolefine system resin for a polypropylene regin [ 50% of the weight or more (especially 75 - 100 % of the weight) of ], for example, polypropylene, and

propylene-ethylene copolymer, a propylene-butene copolymer, a propylene-ethylene-butene copolymer, etc. Moreover, as for polyolefine system resin, it is desirable that it is crystallinity.

[0050] The hydrogen atom of the methylene group which constitutes the principal chain of polyolefine, the hydrogen atom of the methyl group which branches from said principal chain, etc. constitute an active hydrogen atom from polyolefine system resin, for example.

[0051] (5) Polyurethane system resin polyurethane system resin can be obtained by the reaction with a chain expanding agent according to diisocyanate, polyols, and the need. As diisocyanate, aroma aliphatic series diisocyanate, such as aromatic series diisocyanate, such as alicycle group diisocyanate, such as aliphatic series diisocyanate, such as hexamethylene di-isocyanate, 2 and 2, and 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 1, 4-cyclohexane diisocyanate, and isophorone diisocyanate, phenylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane -4, and 4'-diisocyanate, and xylylene diisocyanate, can be illustrated. As diisocyanate, an alkyl group (for example, methyl group) may use the compound permuted by the principal chain or the ring.

[0052] as diols -- polyester diol (C4-12 aliphatic-series dicarboxylic acid components, such as an adipic acid, --) C2-12 aliphatic-series diol components, such as ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, and neopentyl glycol, The polyester diol obtained from C4-12 lactone components, such as epsilon-caprolactone, etc., polyether diol (a polyethylene glycol and a polypropylene glycol --) A polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, polyoxy tetramethylene glycol, The bisphenol A-alkylene oxide adduct etc. can use polyester ether diol (polyester diol using the above-mentioned polyether diol as a part of diol component) etc.

[0053] Furthermore, as a chain expanding agent, diamines besides C2-10 alkylene diols, such as ethylene glycol and propylene glycol, can be used. As diamines, aliphatic series diamines, for example, ethylenediamine, Trimethylene diamine, a tetramethylenediamine, pentamethylene diamine, A hexamethylenediamine, a trimethyl hexamethylenediamine, 1, 7-diamino heptane, A with a carbon number of about two to ten straight chain or branched-chain alkylene diamines, such as 1 and 8-diamino octane, Diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, A straight chain or branched-chain polyalkylene polyamine, such as dipropylenetriamine etc.; Alicycle group diamines For example, isophorone diamine, screw (4-amino-3-methylcyclohexyl) methane, a screw (aminomethyl) cyclohexane, etc.; aromatic series diamines, for example, a phenylenediamine, xylylene diamine, diamino diphenylmethane, etc. can be illustrated.

[0054] The hydrogen atom (especially hydrogen atom of the benzylic position) of the alkyl group combined with the principal chain or ring of diisocyanate, the hydrogen atom of the alkylene group of polyols and polyoxy alkylene glycol, the hydrogen atom of the amino group of a chain expanding agent, etc. constitute an active hydrogen atom from polyurethane system resin, for example.

[0055] (7) In thermoplastic-elastomer thermoplastic elastomer A polyamide system elastomer (copolymer which makes a polyamide a hard phase and makes an aliphatic series polyether an elasticity phase), Polyester system elastomer (a polyalkylene ant rate is made into a hard phase) The copolymer which makes an elasticity phase an aliphatic series polyether and aliphatic series polyester, Polyurethane system elastomer (the polyurethane of a short chain glycol is made into a hard phase) The copolymer which makes an elasticity phase an aliphatic series polyether and aliphatic series polyester, For example, polyester urethane elastomer, polyether urethane elastomer, etc., Polystyrene system elastomer (a polystyrene block is made into a hard phase) The block copolymer which makes an elasticity phase a diene polymer block or its hydrogenation block, Polyolefine system elastomer (polystyrene or polypropylene is made into a hard phase) Polyvinyl chloride system elastomers, such as an elastomer which makes ethylene-propylene rubber and ethylene-propylene-diene rubber an elasticity phase, and an olefin system elastomer which consisted of a hard phase from which degree of crystallinity differs, and an elasticity phase, thermoplastic elastomer fluorine, etc. are contained. As an aliphatic series polyether, the oxy-(Pori) C2-4 alkylene glycol (especially polyoxy ethylene glycol) stated by the term of polyester system resin and polyurethane system resin can be used, and the polyester diol stated by the term of polyurethane system resin can be used as aliphatic series polyester. These thermoplastic elastomer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0056] When thermoplastic elastomer is a block copolymer, especially the block structure may not be restricted but may be triblock structure, the multi-block structure, the stellate block structure, etc.

[0057] A polyamide system elastomer, a polyester system elastomer, a polyurethane system elastomer, a polystyrene system elastomer, and a polyolefine system elastomer are contained in desirable thermoplastic elastomer.

[0058] The hydrogen atom of the oxy-alkylene unit which constitutes an elasticity phase may constitute an active hydrogen atom from thermoplastic elastomer, for example.

[0059] (8) Other thermoplastics (modified resin)

This invention is applicable to junction to the various thermoplastics and rubber which contain said activity atom by predetermined concentration. Therefore, what is necessary is just to use it as modified resin which introduced said activity atoms (or the amino group, an oxy-alkylene group, a sulphydryl group, etc.), when thermoplastics does not contain said activity atom by predetermined concentration. As such thermoplastics (resin which does not have an activity atom by predetermined concentration) for example, vinyl polymerization system resin [(meta) acrylic resin (a polymethyl methacrylate --) styrene resin (polystyrene; -- an AS resin --), such as a methyl-methacrylate-styrene copolymer (MS resin) Styrene copolymers, such as a styrene-methyl-methacrylate copolymer; Styrene system graft copolymers, such as HIPS and ABS plastics etc., Independent or the copolymer (the polyvinyl chloride, vinylidene-chloride copolymer, etc.) of a halogen content monomer, ], such as vinyl system resin (polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, etc.), Condensed system resin [a polycarbonate, polyimide system resin (bisphenol A mold polycarbonate resin etc.), polysulfone system resin, polyether sulphone system resin, polyether ether ketone system resin, polyarylate system resin], etc. can be illustrated.

[0060] By said vinyl polymerization system resin, for example by copolymerization with carboxyl groups, such as a vinyl monomer, and an acrylic acid (meta), a maleic anhydride, or an acid-anhydride radical content monomer Introduce a carboxyl group or an acid-anhydride radical into vinyl polymerization system resin, make it react with thionyl chloride as occasion demands, and an acid chloride radical is made to generate. Modified resin may be made to generate by making it react with ammonia, mono-permutation amines (a monoalkyl amine, mono-arylamine, etc.), and the diamines of said instantiation, and introducing the amino group. Furthermore, by copolymerizing oxy-(Pori) alkylene glycol monochrome (meta) acrylate and oxy-(Pori) alkylene glycol monoalkyl ether (meta) acrylate with said vinyl monomer, or carrying out graft polymerization to vinyl polymerization system resin, an active hydrogen atom may be introduced and you may denaturalize.

[0061] Furthermore, the graft polymerization of a carboxyl group or the acid-anhydride radical content monomer is carried out to resin, a carboxyl group or an acid-anhydride radical is introduced into resin, and it is made to react with thionyl chloride as occasion demands, an acid chloride radical may be made to generate and it may be made to react with ammonia, mono-permutation amines, and the diamines of said instantiation, and not only vinyl polymerization system resin but condensed system resin may introduce the amino group, and may denaturalize. [ as well as the above ]

[0062] (Other components) Said resin member may consist of resin constituents of said thermoplastics and other thermoplastics that what is necessary is just to constitute said activity atom from thermoplastics contained by predetermined concentration. The native thermoplastics corresponding to said modified resin (8), for example, styrene resin, acrylic (meta) resin, independent or the copolymer of a halogen content monomer, vinyl system resin (fluororesin etc.), polycarbonate system resin, polyimide system resin, polysulfone system resin, polyether sulphone system resin, polyether ether ketone system resin, polyarylate system resin, liquid crystalline polyester resin, etc. are contained in other thermoplastics.

[0063] The rate of thermoplastics of having an activity atom is about 80 – 100 % of the weight still more preferably 50 to 100% of the weight preferably 30 to 100% of the weight to the whole resinous principle.

[0064] The resin constituent for forming a resin member may contain various additives, for example, a filler, or a reinforcing agent, a stabilizer (an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, thermostabilizer), a coloring agent, a plasticizer, lubricant, the flame retarder, the antistatic agent, etc.

[0065] [Rubber member]

(Rubber) A rubber member is obtained by fabricating the rubber constituent containing a radical generating agent and rubber (vulcanization). Said rubber is not restricted especially as long as said thermoplastics and reaction which were shown in the term of a [resin member] are possible, but various rubber can be used for it. Since thermoplastics can especially be activated by the radical generating agent by this invention, it can choose from the broad range as rubber.

[0066] As rubber, diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, urethane system rubber, epichlorohydrin rubber, chlorosulfonated polyethylene (copolymer to which copolymerization of the epichlorohydrin homopolymer CO, the copolymer ECO of epichlorohydrin and ethyleneoxide, and the allyl glycidyl ether was carried out further), propyleneoxide rubber (GPO), an ethylene-vinylacetate copolymer (EAM), poly polynorbornene rubber, these denaturation rubber (acid denaturation rubber etc.), etc. can be illustrated. These rubber is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, urethane system rubber, etc. are usually widely used from a practical viewpoint among these rubber.

[0067] To diene system rubber, for example, natural rubber (NR), polyisoprene rubber (IR), The polymer of diene system monomers, such as isobutylene polyisoprene rubber (isobutylene isoprene rubber) (IIR), butadiene rubber (BR), and chloroprene rubber (CR); for example Acrylonitrile-butadiene rubber (nitrile rubber) (NBR), nitril chloroprene rubber (NCR), acrylonitrile-diene copolymerization rubber [, such as nitril

polyisoprene rubber (NIR), ]; -- styrene butadiene rubber (SBR --) For example, the random copolymer of styrene and a butadiene, SB block copolymer which consisted of a styrene block and a butadiene block, Styrene–diene copolymerization rubber, such as styrene chloroprene rubber (SCR) and styrene polyisoprene rubber (SIR), etc. is contained. Hydrogenation rubber (HNBR), for example, hydrogenation nitrile rubber etc., is contained in diene system rubber.

[0068] As olefin system rubber, ethylene propylene rubber (EPM), ethylene propylene diene rubber (EPDM etc.), poly octenylene rubber, etc. can be illustrated, for example.

[0069] To acrylic rubber, a copolymer with the copolymer ACM of the rubber which uses acrylic–acid alkyl ester as a principal component, for example, acrylic–acid alkyl ester and a chlorine content cross-linking monomer, the copolymer ANM of acrylic–acid alkyl ester and acrylonitrile, acrylic–acid alkyl ester, a carboxyl group, and/or an epoxy group content monomer, ethylene–acrylic rubber, etc. can be illustrated.

[0070] The copolymer FKM with tetrafluoroethylene, the copolymer of tetrafluoroethylene and a propylene, the copolymer FFKM of tetrafluoroethylene and perfluoromethylvinylether, etc. can be illustrated according to rubber, for example, vinylidene fluoride and a perfluoro propene, using the fluorine content monomer as a fluororubber, and the need.

[0071] As polyurethane rubber (U), polyester mold urethane elastomer, polyether mold urethane elastomer, etc. are contained, for example.

[0072] As denaturation rubber, the rubber which has a carboxyl group or acid–anhydride radicals, such as acid denaturation rubber (X–SBR), for example, carboxylation styrene butadiene rubber, carboxylation nitrile rubber (X–NBR), and carboxylation ethylene propylene rubber (X–EP (D) M), is contained.

[0073] (Radical generating agent) In this invention, a radical generating agent acts on said thermoplastics (drawing out the active hydrogen atom of thermoplastics and activated by radical–ization etc. for example), and it not only vulcanizes said rubber (or bridge formation), but it joins thermoplastics and vulcanized rubber directly by crosslinking reaction. As a radical generating agent, according to the class of said thermoplastics and rubber, various radical generating agents can be used, for example, it can choose from organic peroxide, an azo compound, the sulfur content organic compound except sulfur, etc. In addition, sulfur triggers the reaction like ion, and it is not contained in a radical generating agent in order to carry out the trap of the radical the generating effectiveness of a radical is not only quite low, but generated. Said radical generating agent is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0074] as organic peroxide -- peroxidation diacyl (lauroyl peroxide --) Benzoyl peroxide, 4-chloro benzoyl peroxide, Peroxidation dialkyls (G t-butyl \*\* RUOKISHIDO), such as 2,4-dichlorobenzyl peroxide To 2, 5-JI (t-butylperoxy) -2, and 5-dimethyl, KISAN, 1 and 1-screw (t-butylperoxy) - 3, 3, a 5-trimethyl cyclohexane, It is KISEN to 2, 5-JI (t-butylperoxy) -2, and 5-dimethyl. - 3, 1, 3-screw (t-butylperoxy isopropyl) benzene, peroxidation alkyls (t-butyl hydroperoxide --), such as dicumyl peroxide Cumene hydronium peroxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, alkylidene peroxide (ethyl–methyl–ketone peroxide --), such as diisopropylbenzene hydronium peroxide Cyclohexanone peroxide, 1, and 1-screw (t-butylperoxy) - Peroxy–acids ester (peracetic–acid t–butyl, fault pivalate t–butyl, etc.), such as a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane, is mentioned.

[0075] Azo-isobutyro–dinitrile etc. is contained in an azo compound. as a sulfur content organic compound -- thiurams (tetramethylthiurammonosulfide (TMTM) --) Tetramethylthiuramdisulfide (TMTD), a tetraethylthiuram disulfide (TETD), Tetrabutylthiuram disulfide (TBTD), dipentamethylenethiuramtetrasulfide (DPTT), etc., Dithiocarbamate (with JI C1–4 alkyl dithiocarbamic acid, such as dimethyl dithiocarbamic acid and diethyl dithiocarbamic acid) Thiazoles (2-mercaptopbenzothiazole, 2-(4'-morpholino dithio) benzothiazole, etc.), such as a salt with sodium, a potassium, iron, copper, zinc, a selenium, or a tellurium, are contained.

[0076] If an optical exposure is possible in junction to a resin member and a rubber member, a photopolymerization initiator can also be used as a radical generating agent. as a photopolymerization initiator -- a benzophenone or its derivative (3 and 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone --) alkyl phenyl ketone, such as 4 and 4-dimethoxy benzophenone, or the derivative (an acetophenone --) of those A diethoxy acetophenone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, Benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(morpholino phenyl)- Butanone etc., Anthraquinone or its derivative (2-methyl anthraquinone etc.), A thioxan ton or its derivative, the benzoins (2-chloro thioxan ton, alkylthio xanthone, etc.) ether or its derivatives (a benzoin, benzoin alkyl ether, etc.), phosphine oxide, or its derivative can be illustrated. Furthermore, persulfate (ammonium persulfate, potassium persulfate, etc.) is also contained in a radical generating agent.

[0077] A desirable radical generating agent is organic peroxide among these compounds.

[0078] the rate of a radical generating agent -- the unvulcanized-rubber 100 weight section -- receiving -- from the range of 0.5 – 15 weight section extent -- it can choose -- usually -- 1 – 10 weight section extent -- it is 1 – 8 weight section (for example, 2 – 7 weight section) extent preferably.

[0079] (Vulcanization activator) In this invention, in order to raise the effectiveness of adhesion by the radical generating agent, a vulcanization activator (a curing agent etc. may be called) may be used with a radical generating agent. A vulcanization activator promotes bridge formation with a rubber molecule and a pitch child, and it not only promotes vulcanization of rubber, but makes junction of a rubber member and a resin member easier. For example, if it uses combining a radical generating agent and a vulcanization activator when thermoplastics is polyphenylene ether system resin, crosslinking reaction advances between a resin member and a vulcanized-rubber member, and both can be combined certainly and firmly. In addition, that, as for a vulcanization activator, a complement should just exist at arch forming between promotion of vulcanization, rubber, and resin of rubber, since the addition beyond the need may cause the fall of the physical properties of rubber, a proper addition can be chosen suitably.

[0080] As said vulcanization activator, an organic compound (for example, [vinyl system monomers (divinylbenzene etc.), allyl compound system monomers (diallyl phthalate, triaryl phosphate, triaryl (ISO) SHIANU rate, etc.), an acrylic (meta) monomer], etc.), a maleimide system compound, etc. which have a carbon-carbon double bond (polymerization nature unsaturated bond) are mentioned. These vulcanization activators are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. As a vulcanization activator, the polyfunctional vulcanization activator which has two or more two or more polymerization nature unsaturated bonds is usually used.

[0081] As an acrylic monomer, for example Bifunctional (meta) acrylate [ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, (Meta) Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 1, 4-butane JIORUJI (meta) acrylate, C2-10 alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as hexane JIORUJI (meta) acrylate and neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate; Diethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIECHIRENGURIKORUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Zupro pyrene GURIKORUJI (meta) acrylate, tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Poly C 2-4 alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, such as polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate and polytetramethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, ], such as pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate and di(meth)acrylate of the C2-4 alkylene oxide adduct of bisphenol A, Trifunctional or polyfunctional (meta) acrylate [GURISERINTORI (meta) acrylate, Trimethylolethane tri (metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ], such as pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, etc. can be illustrated.

[0082] The maleimide compound which has two or more maleimide radicals can be obtained by the reaction of polyamine and a maleic anhydride. a maleimide system compound -- for example, aromatic series bismaleimide (N and N' -1 and 3-phenylenedimaleimide --) The -1, 4-phenylenedimaleimide, and N'N, N'-3-methyl -1, 4-phenylenedimaleimide, [ N, and ] - screw (N and N'-maleimide) diphenylmethane, and 4 and 4 '4, 4'-screw (N and N'-maleimide) diphenylsulfone, 4 and 4'-screw (N and N'-maleimide) diphenyl ether etc., Aliphatic series bismaleimide (N, N' [ - 1, 4-tetramethylen bismaleimide, etc. ] - 1, 2-ethylene bismaleimide, N, N' - 1, 3-propylene bismaleimide, N, N') etc. can be illustrated.

[0083] The compound with which a desirable vulcanization activator has the carbon-carbon double bond (polymerization nature unsaturated bond) of plurality (for example, 2-6 pieces, especially about 3-6 pieces) in a monad, for example, a triaryl (ISO) SHIANU rate, two organic functions or polyfunctional (meta) acrylate (especially trifunctional or polyfunctional (meta) acrylate), an aromatic series maleimide compound, etc. are contained.

[0084] In this invention, addition of a vulcanization activator is not indispensable. For example, even if a vulcanization activator does not exist depending on the number of the activity atoms which the molecule which constitutes thermoplastics has, or the class of rubber ingredient to be used, junction of both members is possible. However, it is more advantageous to add a vulcanization activator, in order to join a rubber member and a resin member certainly in many cases. A vulcanization activator may be added for both components that what is necessary is just to add for one of components at least among an unvulcanized rubber (or unvulcanized-rubber constituent) and thermoplastics (or resin constituent). A vulcanization activator is usually added to an unvulcanized rubber in many cases. Although the amount of the vulcanization activator used changes with the class of vulcanization activator to be used, and classes (an unvulcanized rubber and/or thermoplastics) of component to add Usually, the a kind of component [ at least ] 100 weight section chosen from the amount which can promote adhesion with thermoplastics and rubber, for example, rubber, and resin is received. the vulcanization activator 0.1 - 10 weight sections extent -- desirable -- 0.1 - 5 weight section extent -- it can choose from the range of 0.1 - 3 weight section extent still more preferably. for example, at least a kind of component 100 weight section as which the addition of a vulcanization activator was chosen from rubber and resin when a vulcanization activator was methacrylic ester of polyhydric alcohol -- receiving -- 0.1 - 10 weight section extent -- desirable -- 0.1 - 5 weight section -- further -- desirable -- 0.1 - 3 weight section -- it is the 0.1 - 1.9 weight section

(for example, the 0.5 weight section and the 1.0 weight section) practical. moreover, an addition [ as opposed to / when adding to the both sides of rubber and resin / resin ] -- being little -- the resin 100 weight section -- receiving -- the vulcanization activator 0.1 – 7 weight sections extent -- desirable -- 0.1 – 5 weight section extent -- you may be 0.1 – 3 weight section extent still more preferably.

[0085] Although a vulcanization activator is based also on a class, if it adds superfluously, it may have big effect on the physical properties of a rubber member or a resin member. For example, if it is in the addition to a rubber component, the degree of hardness of vulcanized rubber becomes high far from a design value, or the failure of the long-term physical-properties value of a rubber member, for example, weatherability, falling sharply occurs. Moreover, if it is in the addition to a resinous principle, gel etc. occurs with formation of a resin member, suitable shaping becomes difficult or the mechanical strength of a resin member falls. Furthermore, the added vulcanization activator oozes from a resin member (my great), and may carry out.

[0086] Therefore, as for exceeding 10 weight sections to the add-in-material-ed (rubber or resin) 100 weight section, preferably [ addition / even if addition of a vulcanization activator is addition to a rubber component and it is addition to a resinous principle ], the addition more than 5 weight sections needs to require cautions, and needs to consider the effect on add-in material-ed in advance. In order to obtain sufficient bonding strength of a rubber member and a resin member, without considering special at the effect on add-in material-ed The addition of a vulcanization activator receives the rubber 100 weight section, when add-in material-ed is rubber. It is below 2 weight sections, for example, 0.1 – 1.9 weight section (for example, 0.5 – 1.9 weight section) extent, and when add-in material-ed is resin, they are below 5 weight sections, for example, 0.1 – 5 weight section (for example, 3 – 5 weight section) extent, to the resin 100 weight section.

[0087] When adding a vulcanization activator to rubber, in addition, the rate of a radical generating agent and a vulcanization activator For example, the former/latter =  $20/[0.3/1 - ] 1$  (for example, 0.5 / 1 – 20/1) (weight ratio) extent, 0.4 – 1 – 15 / may be  $10/[0.5/1 - ] 1$  (for example, 2 / 1 – 10/1) (weight ratio) extent still more preferably preferably 1 (for example, 1 / 1 – 15/1) (weight ratio) extent.

[0088] In addition, it is not necessary to necessarily blend a vulcanization activator with a rubber constituent and/or a resin constituent, and it may be applied to the plane of composition of a rubber member and/or a resin member so that it may mention later.

[0089] (Vulcanization assistant) In this invention, in order to raise the effectiveness of adhesion, a vulcanization assistant may be used further. Junction of a rubber member and a resin member can be strengthened more by adding a vulcanization assistant depending on the class of rubber or resin. A vulcanization assistant may be added for both components that what is necessary is just to add for one of components at least among an unvulcanized rubber (or unvulcanized-rubber constituent) and thermoplastics (or resin constituent). Usually, a vulcanization assistant is added to thermoplastics in many cases.

[0090] A vulcanization assistant can be chosen according to the class of resin or rubber. For example, the oligomer of thermoplastics given in the term of aforementioned (1) – (8) (For example, with a number average molecular weight [ such as oligomer of said polyamide system resin, and oligomer of said polyester system resin, ] of about 100 to 1000 oligomer) etc., Polyamine (for example, polyamine given in the term of the aforementioned (2) polyester system resin) Polyols (for example, polyols given in the term of the aforementioned (2) polyester system resin) A compound, the poly isocyanate, etc. which have a multiple-valued carboxylic acid or its acid anhydride, the compound that has two or more aldehyde groups, an epoxy compound, nitrogen content resin (amino resin etc.), a methylol radical, or an alkoxy methyl group can be illustrated. These vulcanization assistants are independent or may be used combining two or more sorts.

[0091] A desirable vulcanization assistant can illustrate the compound (for example, oligomer of said polyamide system resin, oligomer of said polyester system resin, etc.) which has an active hydrogen atom in [ an average of two or more ] a monad among the activity atoms expressed with said formula (1), for example, the oligomer of thermoplastics given in the term of aforementioned (1) – (8), and said polyamine.

[0092] the rate of a vulcanization assistant -- for example, rubber and/or the resin 100 weight section -- receiving -- 0.1 – 30 weight section -- desirable -- 0.5 – 20 weight section -- it is 1 – 15 weight section extent still more preferably.

[0093] (Other additives) Various additives, for example, a filler, a plasticizer or a softener, a covulcanization agent, antioxidants (metallic oxides, such as a zinc oxide etc.) (a heat aging inhibitor, anti-ozonant, an antioxidant, ultraviolet ray absorbent, etc.), a tackifier, processing aid, lubricant (stearin acid, a stearin acid metal salt, wax, etc.), a coloring agent, a foaming agent, a dispersant, a flame retarder, an antistatic agent, etc. may be blended with said rubber constituent if needed.

[0094] For example, a powder-like filler or reinforcing agents (a mica, clay, talc, silicic acids, a silica, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, carbon black, ferrite, etc.), a fibrous filler, or a reinforcing agent (inorganic fibers, such as organic fiber, such as rayon, nylon, Vynylon, and aramid, a carbon fiber, and a glass

fiber) is contained in said filler (or reinforcing agent).

[0095] As a plasticizer, especially as long as plasticity can be given to a rubber constituent, it is not restricted, but the softeners (vegetable oil, such as linolic acid, oleic acid, castor oil, and palm oil; straight mineral oil, such as paraffin, process oil, and an extender etc.) of common use, plasticizers (phthalic ester, aliphatic series dicarboxylic acid ester, a sulfur content plasticizer, polyester system polymer plasticizer, etc.), etc. can be used.

[0096] the content of a filler -- the rubber 100 weight section -- receiving -- for example, 0 - 300 weight section extent -- desirable -- 0 - 200 weight section extent -- you may be 0 - 100 weight section extent still more preferably. the content of a plasticizer or a softener -- the rubber 100 weight section -- receiving -- for example, 0 - 200 weight section extent -- desirable -- 0 - 150 weight section extent -- you may be 0 - 120 weight section extent still more preferably. moreover, the content of a covulcanization agent, an antioxidant, a processing agent or lubricant, a coloring agent, etc. -- an effective dose -- it is -- \*\*\*ing -- for example, the content of a covulcanization agent -- the rubber 100 weight section -- receiving -- 0 - 20 weight section extent -- desirable -- 0.5 - 15 weight section extent -- you may be 1 - 10 weight section extent still more preferably.

[0097] In this invention, since the thermoplastics and rubber which contain an activity atom by predetermined concentration are combined, the resin member which consisted of thermoplastics, and the rubber member which consisted of vulcanized rubber can be joined in broad combination, and the junction can be made more certainly and firm by making a vulcanization activator live together if needed further. Therefore, especially the combination of thermoplastics and rubber is not limited, for example, can illustrate following combination (a) - (h).

[0098] (a) Polyamide system resin and combination (b) polyamide system resin with the unvulcanized rubber which has not denaturalized by the carboxyl group or the acid-anhydride radical, including a radical generating agent, A radical generating agent and the polyfunctional vulcanization activator (for example, trifunctional or the polyfunctional vulcanization activator beyond it) of two or more organic functions are included. and, combination, i.e., this invention, with the unvulcanized rubber which does not contain an alkoxy silane compound Native rubber (for example, rubber which has not denaturalized by the carboxyl group / acid-anhydride radical) can be used as an unvulcanized rubber, without using a reaction with the amino group of polyamide system resin, the carboxyl group of rubber, or an acid-anhydride radical. Therefore, the applicability of polyamide system resin (for example, aliphatic series polyamide system resin) and rubber is greatly expandable.

[0099] (c) The aromatic polyester system resin which has an amino group and an oxy-alkylene group, Combination (d) polyacetal system resin with the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, Combination (e) polyphenylene ether system resin with the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, Combination (f) polysulfide system resin with the unvulcanized rubber containing a radical generating agent and a vulcanization activator, A combination (g) polypropylene regin with the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, Combination (h) polyurethane system resin with the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, In such combination the combination of combination (i) thermoplastic elastomer with the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent -- As a radical generating agent, organic peroxide is desirable, and two organic functions or polyfunctional vulcanization activators (especially trifunctional or polyfunctional (meta) acrylate etc.) are desirable as a vulcanization activator.

[0100] In [manufacture approach of complex] this invention, the complex which the resin member constituted with thermoplastics and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined is manufactured by using combining said thermoplastics and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent. This complex can manufacture said molded rubber material by vulcanizing or constructing a bridge while it contacts shaping resin material and molded rubber material and fabricating it.

[0101] In addition, said shaping resin material may be the resin constituent which consisted of thermoplastics, and may be a resin member (or resin Plastic solid) fabricated beforehand. Moreover, especially as long as said molded rubber material contains non-vulcanized rubber at least, it may not be limited, but in the contact surface with said shaping resin material, a radical generating agent may be activity, it may be a non-vulcanized rubber constituent, and may be the rubber preforming object with which the bridge was vulcanized or constructed over the part.

[0102] That is, while contacting the unvulcanized-rubber constituent (unvulcanized-rubber constituent which contains said vulcanization activator further at least preferably) which consisted of a resin constituent (resin constituent which contains said vulcanization activator at least preferably) which consisted of thermoplastics, and an unvulcanized rubber and a radical generating agent and fabricating it, said unvulcanized-rubber constituent may be made to vulcanize or construct a bridge, and the complex which the resin member and the rubber member joined may be manufactured.

[0103] Moreover, as long as a radical generating agent does not deactivate but it is activity, one [ at least ] member may be beforehand fabricated among the resin member (or resin Plastic solid) and the rubber member (rubber Plastic solid). For example, by making a bridge vulcanize or construct, while contacting an unvulcanized-rubber constituent to the resin member which consisted of (1) thermoplastics and fabricating an unvulcanized-rubber constituent On the rubber preforming object with which complex could be manufactured, it reserve-vulcanized, or the bridge was constructed, and (2) rubber constituent was fabricated Said resin constituent is contacted, complex may be manufactured by fabricating a resin constituent and complex may be manufactured by contacting the rubber preforming object with which the bridge was vulcanized or constructed and the rubber constituent was fabricated by the resin member which consisted of (3) thermoplastics. In addition, the radical generating agent of said rubber preforming object may be the rubber preforming object with which the radical generating agent remained in the contact surface with shaping resin material that what is necessary is just activity at least.

[0104] To the approach of this invention, more specifically, fabricating a resin constituent and an unvulcanized-rubber constituent, respectively A resin constituent and an unvulcanized-rubber constituent are made to contact or join by the forming process. The approach (single step method) of joining or pasting up a resin member and a vulcanized-rubber member, and the resin member and unvulcanized-rubber constituent fabricated beforehand are contacted. The approach (two steps law) of making a bridge vulcanizing or constructing, fabricating an unvulcanized-rubber constituent, and joining or pasting up a resin member and a vulcanized-rubber member, and the resin member fabricated beforehand, Contact the rubber preforming object which fabricated the unvulcanized-rubber constituent to the middle (part vulcanization or bridge formation), a rubber preforming object is made to vulcanize or construct a bridge further, and the method (three steps law) of joining or pasting up a resin member and a vulcanized-rubber member etc. is included.

[0105] a desirable approach -- a single step method -- and two steps (especially two steps law) of law are included. In a single step method, the multi-color molding machines (a multicolor injection molding machine, multilayer extrusion machine, etc.) of common use are used, carrying out melting kneading of a resin constituent and the unvulcanized-rubber constituent, respectively, to the die of a predetermined configuration, extrusion molding can be carried out and a composite molding object can be acquired injection or by vulcanizing or constructing a bridge after a forming process or shaping in an unvulcanized rubber, for example. In addition, the resin constituent and the unvulcanized-rubber constituent may be intermingled in the contact interface field of a resin constituent and an unvulcanized-rubber constituent.

[0106] Moreover, in law, the making machines (an injection molding machine, an extruding press machine, heat press-forming machine, etc.) of common use can be used for shaping of a resin member, and two steps (an injection molding machine, a press-forming machine, a transfer-molding machine, extruding press machine, etc.) of making machines of common use can be used for shaping of a rubber member. For example, a vulcanized-rubber member and a resin member may be pasted up by holding a resin member in the mold (or mold cavity) corresponding to the configuration of complex, injecting or extruding an unvulcanized-rubber constituent to this resin member, and vulcanizing or constructing a bridge in an unvulcanized-rubber constituent. Moreover, without using said mold (or mold cavity), when complex is tabular or the sheet-like member which has a two-dimensional flare, to a resin member, the laminating of tabular or the sheet-like unvulcanized-rubber constituent may be carried out, and complex may be manufactured by making a bridge vulcanize or construct. In addition, when contacting a resin member (or resin constituent) and an unvulcanized-rubber constituent (adhesion etc.), in order to remove a part for volatility and gas constituents in an unvulcanized-rubber constituent, using heat press forming, injection molding, etc., you may pressurize suitably and pressing may be carried out under a reduced pressure ambient atmosphere.

[0107] vulcanization or bridge formation temperature (or virtual junction temperature of a rubber member and a resin member) -- for example, 100-230-degree C 70-250 degrees C can be preferably chosen from the range of about 150-220 degrees C still more preferably. the pressure which acts between rubber/resin -- for example, it can choose from the range of 2 - 100MPa extent still more preferably one to 150 MPa preferably zero to 350 MPa.

[0108] In addition, in manufacture of complex, one [ which was chosen from non-vulcanized silicone rubber and thermoplastics / at least ] component may contain vulcanization activators (for example, polymerization nature compound which has said two or more polymerization nature machines), and vulcanization assistants, such as for example, said polyamine. Usually, a vulcanization assistant is added to thermoplastics in many cases.

[0109] Moreover, as mentioned above, although a vulcanization activator is usually blended with an unvulcanized-rubber constituent (or rubber member) and/or a resin constituent, it makes said vulcanization activator (it is said vulcanization assistant further by the need) placed between the approaches of this

invention at least in the contact surface (or plane of composition) of said shaping resin material and said molded rubber material, hot forming is carried out, and the method of manufacturing the complex which the resin member and the rubber member joined is also included.

[0110] Furthermore, a vulcanization activator (it is said vulcanization assistant further by the need) is made to be placed between the contact surfaces (or plane of composition) of the resin member which consisted of thermoplastics, and a vulcanized-rubber member at least, hot forming is carried out to the approach of this invention, a resin member and a rubber member are joined to it, and the method of manufacturing complex is also included in it. You may be the rubber member which it did not need to set to this approach, and the vulcanized-rubber member did not necessarily need to vulcanize or construct a bridge by radical generating agents (organic peroxide etc.), and was vulcanized by the sulfur system vulcanizing agent. By the desirable approach, the combination of the shaping member of said thermoplastics and the shaping member of said unvulcanized-rubber constituent, i.e., the resin member which consisted of said thermoplastics, and the vulcanized-rubber member from the unvulcanized-rubber constituent which consisted of a radical generating agent and an unvulcanized rubber at least may be combined.

[0111] furthermore, the radical which consisted of a radical generating agent and a vulcanization activator (it is said vulcanization assistant further by the need) that what is necessary is just to make the paint which contains a vulcanization activator (it is said vulcanization assistant further by the need) at least placed between the planes of composition of a resin member and a vulcanized-rubber member by spreading etc. -- the activity paint may be made to intervene The amount of the paint in the contact surface or the plane of composition of a resin member and a vulcanized-rubber member may be about two 1 - 5 g/m about two 0.5 - 5 g/m especially preferably about two 0.1 - 10 g/m.

[0112] By making said paint intervene and heating a resin member and a vulcanized-rubber member (especially heating pressurization), the complex the resin member and the vulcanized-rubber member carried out [ complex ] junction unification is obtained. Whenever [ stoving temperature ], and a pressure can be chosen from the same range as the temperature of said vulcanization or bridge formation, and a pressure.

[0113] Moreover, after processing the front face of a resin member with the solvent made to dissolve or swell this resin member (processing by spreading, immersion, etc.), it is also effective to contact the processing side and unvulcanized-rubber constituent of said resin member. as a solvent -- the class of resin member -- responding -- hydrocarbons (aliphatic hydrocarbon, such as a hexane and an octane, --) Aromatic hydrocarbon, such as alicycle group hydrocarbons, such as a cyclohexane, toluene, and a xylene, alcohols (alcohol, such as isopropanol, a butanol, and a cyclohexanol, --) Halo alkyl alcohol, such as tetrafluoro ethanol and hexafluoro isopropanol, phenols and organic acids (a phenol, cresol, etc.) (a formic acid and an acetic acid --) ester (ethyl acetate --), such as trifluoroacetic acid and a trichloroacetic acid Ketones (an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc.), such as butyl acetate It can choose from ether, sulfoxides (dioxane, diethylether, tetrahydrofuran, etc.), amides (dimethyl sulfoxide etc.) (dimethylformamide, dimethylacetamide, etc.), these partially aromatic solvents, etc. suitably.

[0114] For example, what is necessary is to mix with the independent or usual organic solvent to the contact surface with a rubber member, and just to apply phenols, organic acids (a phenol, cresol, etc.) (formic acid etc.), ketones, alcohols (hexafluoroacetone etc.) (hexafluoro isopropyl alcohol etc.), etc. to it, when resin is polyamide resin. Moreover, for example, when resin is polyphenylene ether resin, hydrocarbons, ketones (toluene etc.), ether (an acetone, a methyl ethyl ketone, hexafluoroacetone, etc.), amides (tetrahydrofuran etc.) (dimethylformamide etc.), alcohols (hexafluoro isopropyl alcohol etc.), etc. can be illustrated as a solvent or a swelling agent.

[0115] In addition, after processing with said solvent, even if washing, desiccation, etc. remove a solvent from a resin member, a vulcanized-rubber member and a resin member are firmly joinable by contacting the processing side and unvulcanized-rubber constituent of said resin member.

[0116] Thus, the obtained complex is pasted up by reinforcement with them with vulcanization. [ a rubber member, a remarkable resin member, and ] [ high ] Therefore, the property of thermoplastics and the property of rubber can be discovered effectively and it can use advantageously as various members, such as various applications (an oscillating absorption bush, a spring plate, a door-lock member, radiator mounting, etc.), for example, the components for automobiles, a rubber vibration insulator, a bulb, and an electric plug.

[0117]

[Effect of the Invention] In this invention, without using adhesives, in order to combine the thermoplastics which contains the hydrogen atom or sulfur atom which has a specific orbital interaction energy coefficient by predetermined concentration, and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent, in broad combination, resin and rubber can be pasted up directly and firmly, and complex with high bond strength can be obtained.

[0118]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example. In addition, in the example and the example of a comparison, the following resin constituents and rubber constituents were used.

[0119] [Resin constituent (A) – (J)]

The following resin constituent (A1–A6) was prepared using a polyamide 612 (polycondensation object of a hexamethylenediamine and dodecane dicarboxylic acid) as resin constituent A1 – A6 thermoplastics. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following base unit.

[0120]  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_2)(=\text{O})-$  The hexamethylenediamine of the specified quantity is added in the 80 % of the weight water solution of salts of a hexamethylenediamine and dodecane dicarboxylic acid.  $(\text{CH}_2)_10-\text{C}(\text{=O})-\text{OH}$  resin constituent (A1): -- polyamide 612 (NH2 end / COOH end = 9/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- It heated under pressurization (17.5kg/cm<sup>2</sup>) in the autoclave which carried out the nitrogen purge (220 degrees C), and with nitrogen gas, the moisture in a system was required for 4 hours, and it discharged out of the system. After having required 1 hour after that, carrying out the temperature up (275 degrees C) gradually and eliminating the residue of moisture out of a system, the internal pressure of an autoclave was returned to ordinary pressure, and the polyamide 612 was obtained after cooling. The obtained polymers were ratio =9/1 of the molecular-weight (Mn) abbreviation 20000, an amine end, and a carboxyl terminus. This polymer was independently used as the resin constituent (A1).

[0121] Resin constituent (A2): Polyamide 612 (NH2 end / COOH end = 9/1 (mole ratio)) 50 % of the weight (the preparation approach) of 50 % of the weight carbon staple fibers: The carbon fiber of a resin constituent (A1) and this weight was kneaded with the biaxial extruder, and it considered as the resin constituent (A2).

[0122] Resin constituent (A3): Polyamide 612 (NH2 end / COOH end = 9/1 (mole ratio)) 12-% of the weight soft ferrite 88 % of the weight (the preparation approach): The resin constituent (A1) 100 weight section and the soft ferrite 733 weight section were kneaded using the kneader, and it considered as the resin constituent (A3).

[0123] Resin Constituent (A4):polyamide 612 (NH2 end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the 80 % of the weight water solution of salts of a hexamethylenediamine and dodecane dicarboxylic acid was heated under pressurization (17.5kg/cm<sup>2</sup>) in the autoclave which carried out the nitrogen purge (220 degrees C), and with nitrogen gas, the moisture in a system was required for 4 hours, and it discharged out of the system. After having required 1 hour after that, carrying out the temperature up (275 degrees C) gradually and eliminating the residue of moisture out of a system, the internal pressure of an autoclave was returned to ordinary pressure. The polyamide 612 was obtained after cooling. The obtained polymers were (molecular-weight Mn) 20000–25000, and ratio =1/1 of an amine end and a carboxyl terminus. This polymer was independently used as the resin constituent (A4).

[0124] Resin Constituent (A5):polyamide 612 (NH2 end / COOH end = 3/7 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the resin constituent (A1) and the following resin constituent (A6) were kneaded using the biaxial extruder by one third of weight ratios. This was made into the resin constituent (A5) and was used independently.

[0125] resin constituent (A6): -- polyamide 612 (NH2 end / COOH end = 1/9 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- it heated under pressurization (17.5kg/cm<sup>2</sup>) in the autoclave which added the dodecane dicarboxylic acid of the specified quantity in the 80 % of the weight water solution of salts of a hexamethylenediamine and dodecane dicarboxylic acid, and carried out the nitrogen purge to it (220 degrees C), and with nitrogen gas, the moisture in a system was required for 4 hours, and it discharged out of the system. After having required 1 hour after that, carrying out the temperature up (275 degrees C) gradually and eliminating the residue of moisture out of a system, the internal pressure of an autoclave was returned to ordinary pressure. The polyamide 612 was obtained after cooling. The obtained polymers were ratio =1/9 of the molecular-weight (Mn) abbreviation 20000, an amine end, and a carboxyl terminus. This polymer was independently used as the resin constituent (A6).

[0126] The following resin constituent was prepared, using a polyamide 66 (polycondensation object of a hexamethylenediamine and an adipic acid) as the resin constituent B1 – B-2 thermoplastics (B1 – B-2). In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0127]  $\text{NH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(\text{=O})-\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{=O})-\text{OH}$  resin constituent (B1): -- polyamide 66 (NH2 end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the combination of a monomer as a hexamethylenediamine and an adipic acid The polyamide 66 of ratio =1/1 of (molecular-weight Mn) 20000–25000, an amine end, and a carboxyl terminus was obtained by the same preparation approach as the above (A4), and this was independently made into the resin constituent (B1).

[0128] Resin Constituent (B-2):polyamide 66 (NH2 end / COOH end = 1/3 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- combination of a monomer was used as the hexamethylenediamine and the

adipic acid, and molecular weight (Mn) obtained the polyamide 66 of ratio =1/9 of about 20000, an amine end, and a carboxyl terminus by the same preparation approach as the above (A6). This polymer and a resin constituent (B1) were kneaded with the biaxial extruder by 62.5/37.5 of weight ratios, and it considered as the resin constituent (B-2).

[0129] The following resin constituent (C1-C3) was prepared using a polyamide 6 (ring-opening-polymerization object of epsilon caprolactam) as resin constituent C1 - C3 thermoplastics. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0130] NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-C(=O)-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-C(=O)-OH resin constituent (C1): -- polyamide 6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the 80-% of the weight water solution of epsilon-caprolactam under existence of a small amount of phosphoric acid It heated at 250-260 degrees C in the autoclave which carried out the nitrogen purge, and with nitrogen gas, 4 hours was required and the moisture in a system was discharged out of the system. It cooled and the polyamide 6 was obtained, after having required 1 hour after that, carrying out the temperature up (275 degrees C) gradually and eliminating the residue of moisture out of a system. The obtained polymers were ratio =1/1 of the molecular-weight (Mn) abbreviation 20000-25000, an amine end, and a carboxyl terminus. This polymer was independently used as the resin constituent (C1).

[0131] resin constituent (C2): -- polyamide 6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/3 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the hexamethylenediamine of the specified quantity was added in the 80-% of the weight water solution of epsilon-caprolactam, and it heated at 250-260 degrees C under existence of a small amount of phosphoric acid in the autoclave which carried out the nitrogen purge, and with nitrogen gas, the moisture in a system was required for 4 hours, and it discharged out of the system. It cooled and the polyamide 6 was obtained, after having required 1 hour after that, carrying out the temperature up (275 degrees C) gradually and eliminating the residue of moisture out of a system. The obtained polymers were ratio =9/1 of the molecular-weight (Mn) abbreviation 20000, an amine end, and a carboxyl terminus. This polymer was used as the resin constituent (C4). this (C4) -- said resin constituent (C1) was kneaded so that it might become the weight ratios 37.5/62.5, and it considered as the resin constituent (C2).

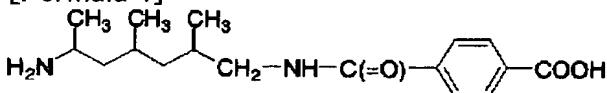
[0132] resin constituent (C3): -- polyamide 6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/4 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the above (C1) and the above (C4) were kneaded so that it might become the weight ratios 25/75, and they were used as the resin constituent (C3).

[0133] The following resin constituent (D1-D3) was prepared using a polyamide 46 (polycondensation object of diamino butane and an adipic acid) as resin constituent D1 - D3 thermoplastics. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0134] NH<sub>2</sub>- 4-NH-C (CH<sub>2</sub>) (=O)- 4-C (CH<sub>2</sub>) A (=O)-OH resin constituent : A polyamide 46 (D1) () [ NH<sub>2</sub> end / COOH end =1/1] a (mole ratio) -- independent resin constituent (D2): -- polyamide 46 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/3 (mole ratio)) independent resin constituent (D3): -- as polyamide 46 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/4 (mole ratio)) independent resin constituent E1 - E3 thermoplastics The following resin constituent (E1-E3) was prepared using the polycondensation object (aromatic polyamide A5) of a terephthalic acid and a trimethyl hexamethylenediamine. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0135]

[Formula 1]



[0136] resin constituent (E1): -- aromatic polyamide A5 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the combination of a monomer was acquired for the polymer of ratio =1/1 of (molecular-weight Mn) 20000-25000, an amine end, and a carboxyl terminus by the preparation approach same as a trimethyl hexamethylenediamine and a terephthalic acid as the above (A4), and this was independently made into the resin constituent (E1).

[0137] resin constituent (E2): -- aromatic polyamide A5 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/3 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the combination of a monomer -- the preparation approach same as a trimethyl hexamethylenediamine and a terephthalic acid as the above (A6) -- molecular weight (Mn) -- the polymer of ratio =1/9 of about 20000, an amine end, and a carboxyl terminus was obtained, and this polymer was used as the resin constituent (E4). This polymer (E4) and a resin constituent (E1) were kneaded with the biaxial extruder by 62.5/37.5 of weight ratios, and this was made into the resin constituent (E2).

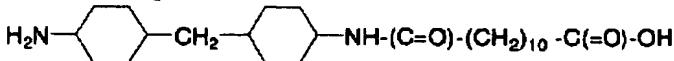
[0138] resin constituent (E3): -- aromatic polyamide A5 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/4 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the above (E1) and the above (E4) were kneaded so that it might

become the weight ratios 25/75, and they were used as the resin constituent (E3).

[0139] The following resin constituent (F1-F3) was prepared using the polycondensation object (alicyclic group polyamide A6) of dodecane dicarboxylic acid and screw (it is KISHIRU to 4-amino cyclo) methane as resin constituent F1 - F3 thermoplastics. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0140]

[Formula 2]



[0141] resin constituent (F1): -- alicyclic group polyamide A6 (NH2 end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the combination of a monomer as screw (it being KISHIRU to 4-amino cyclo) methane, and dodecane dicarboxylic acid The polymer of ratio =1/1 of (molecular weight Mn) 20000-25000, an amine end, and a carboxyl terminus was obtained by the same preparation approach as the above (A4), and this was independently made into the resin constituent (F1).

[0142] resin constituent (F2): -- alicyclic group polyamide A6 (NH2 end / COOH end = 1/2 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the combination of a monomer as screw (it being KISHIRU to 4-amino cyclo) methane, and dodecane dicarboxylic acid the same preparation approach as the above (A6) -- molecular weight (Mn) -- the polymer of ratio =1/9 of about 20000, an amine end, and a carboxyl terminus was obtained, and this was made into the resin constituent (F4). this (F4) -- the resin constituent (F1) was kneaded with the biaxial extruder by 133.4/66.6 of weight ratios, and this was made into the resin constituent (F2).

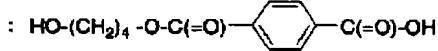
[0143] resin constituent (F3): -- alicyclic group polyamide A6 (NH2 end / COOH end = 1/3 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the above (F4) and the above (F1) were kneaded with the biaxial extruder by 62.5/37.5 of weight ratios, and this was made into the resin constituent (F3).

[0144] The following resin constituent (G1-G2) was prepared using PBT (polycondensation object of a terephthalic acid and 1,4-butanediol), or the amine denaturation PBT (resultant of said PBT and hexamethylenediamine) as resin constituent G1 - G2 thermoplastics. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

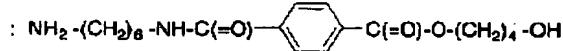
[0145]

[Formula 3]

PBTの場合



アミン変性PBTの場合



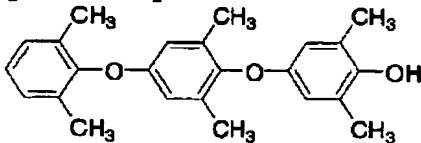
[0146] resin constituent (G1) :PBT (OH end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- dimethyl terephthalate 14.587kg, 1,4-butanediol 6.767kg, 30g of calcium acetate, and 60g of antimony oxide were taught to the polymerization iron pot which has nitrogen gas installation tubing and a by-pass for distillation, it overheated at 180 degrees C, and nitrogen gas was supplied small quantity every. The temperature up was gradually started under reduced pressure stirring in the place which checked the outflow of a methanol, and it led to 270 degrees C and the degree of vacuum of 100Pa or less gradually. It took out and cooled radiationally, after checking the distillate of ethylene glycol and carrying out heating maintenance at 270 degrees C for 3 hours. The obtained polymer was used as the resin constituent (G1).

[0147] resin constituent (G2): -- amine denaturation PBT (NH2 end / OH end = 1/1 (mole ratio)) independent (preparation approach): -- the methylene diamine of the above (G1), the carboxyl group contained in (G1), and equimolar was kneaded for 30 minutes using the kneader at 230 degrees C, and it considered as the resin constituent (G2).

[0148] The resin constituent was prepared by the resin constituent H Pori (2, 5-dimethyl phenylene ether) (product [ made from Degussa AG AG ], Vestoran1900) independent. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0149]

[Formula 4]



[0150] The resin constituent was prepared by the resin constituent I polypropylene independent. In

addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0151]

The resin constituent was prepared by CH<sub>3</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>) resin constituent J polyacetal (Polyplastics make, Duracon M90) independent. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0152] The resin constituent was prepared by CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> resin constituent K polyphenylene sulfide (Polyplastics make, FO TRON 0220 A9 (non-filled up elegance)) independent. In addition, count of MOPACPM3 was performed based on the following type.

[0153]

Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl resin and a vulcanization activator were blended at a predetermined rate, and the resin constituent (L-N) was prepared.

[0154] The resin constituent L1 - L2 resin constituent : (L1) (i) Polyamide 612 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) The 100 weight sections (ii) Vulcanization activator (Trimethylolpropane tri-methacrylate) Three weight sections resin constituent : (L2) (i) Polyamide 612 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/9 (mole ratio)) The 100 weight sections (ii) Vulcanization activator (Trimethylolpropane tri-methacrylate) Three weight sections resin constituent M1 - M2 resin constituent : (M1) (i) Polyamide 6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) 100 weight sections (ii) vulcanization activator (N, N' - 1, 3-phenylenedimaleimide) The 3 weight sections resin constituent (M2):(i) polyamide 6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/4 (mole ratio)) 100 weight section (ii) vulcanization activator (N, N' - 1, 3-phenylenedimaleimide) As 3 weight sections resin constituent N1 - N2 thermoplastics The following resin constituent (N1-N2) was prepared using the polycondensation object (said alicycle group polyamide A6) of dodecane dicarboxylic acid and screw (it is KISHIRU to 4-amino cyclo) methane.

[0155] Resin constituent (N1): (i) alicycle group polyamide A6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) 100 weight section (ii) vulcanization activator (triallyl isocyanurate) Three weight section resin constituent (N2): Alicycle group polyamide A6 (NH<sub>2</sub> end / COOH end = 1/2 (mole ratio))

The 100 weight sections (ii) -- vulcanization activator (triallyl isocyanurate) Five weight sections resin constituent O1 - O2 resin constituent : (O1) (i) PBT (OH end / COOH end = 1/1 (mole ratio)) The 100 weight sections (ii) Vulcanization activator (Trimethylolpropane tri-methacrylate) 3 weight section resin constituent (O2): (i) amine denaturation PBT (NH<sub>2</sub> end / OH end = 1/1 (mole ratio)) 100 weight sections (ii) vulcanization activator (trimethylolpropane tri-methacrylate) The 3 weight sections [unvulcanized-rubber constituent (R)] following component is blended at a predetermined rate. The unvulcanized-rubber constituent (R1-R10) was prepared.

[0156] Rubber constituent R1 (i) rubber The 100 weight sections (ethylene propylene diene rubber (product [ made from DSM ], Kel Tan 509x100, 8.2 % of the weight of diene contents) 90 weight section, poly octenylene rubber (product [ made from Degussa ], Vestenamer8012) 10 weight section)

(ii) -- filler [carbon black (FEF)] 0 weight section (v) plasticizer One weight section (iii) radical generating agent [organic peroxide (dicumyl peroxide)] (the Idemitsu Kosan make --) Five weight sections (iv) vulcanization activator Diana process oil -- the NM-68 100 weight section (vi) zinc-oxide 100 weight section Five weight sections (vii) stearin acid (ethylene propylene diene rubber (the product made from DSM --)) One weight section rubber constituent R2 (i) rubber Kel Tan 509x100, 90 8.2 % of the weight weight sections of diene contents, the poly octenylene rubber (product [ made from Degussa ], Vestenamer8012) 10 weight section

(ii) -- filler [carbon black (FEF)] 1 weight section (iii) radical generating agent [organic peroxide (dicumyl peroxide)] 1 weight section (v) plasticizer Five weight sections (iv) vulcanization activator (trimethylolpropane tri-methacrylate) (the Idemitsu Kosan make --) Diana process oil -- the NM-68 100 weight section (vi) zinc-oxide 100 weight section Five weight sections (vii) stearin acid (ethylene propylene diene rubber (the product made from DSM --)) One weight section rubber constituent R3 (i) rubber Kel Tan 509x100, 90 8.2 % of the weight weight sections of diene contents, the poly octenylene rubber (product [ made from Degussa ], Vestenamer8012) 10 weight section

(ii) -- filler [carbon black (FEF)] 2 weight section (v) plasticizer One weight section (iii) radical generating agent (organic peroxide (dicumyl peroxide)) (the Idemitsu Kosan make --) Five weight sections (iv) vulcanization activator (butanediol dimethacrylate) the Diana process oil NM-68 100 weight section 100 weight sections (vi) zinc oxide (ethylene propylene diene rubber (the product made from DSM --)) Five weight sections (vii) stearin acid One weight section rubber constituent R4 (i) rubber Kel Tan 509x100, 90 8.2 % of the weight weight sections of diene contents, the poly octenylene rubber (product [ made from Degussa ], Vestenamer8012) 10 weight section

(ii) -- filler [carbon black (FEF)] 1 weight section (v) plasticizer One weight section (iii) radical generating agent (tetramethylthiuramdisulfide) (the Idemitsu Kosan make --) Three weight sections (iv) vulcanization activator (trimethylolpropane tri-methacrylate) the Diana process oil NM-68 100 weight section 100 weight

sections (vi) zinc oxide (the natural rubber 60 weight section --) Five weight sections (vii) stearin acid One weight section rubber constituent R5 (i) rubber The ethylene propylene diene rubber (product [ made from DSM ], Kel Tan 509x100, 8.2 % of the weight of diene contents) 35 weight section, the poly octenylene rubber (product [ made from Degussa ], Vestenamer8012) 5 weight section  
(ii) -- filler [carbon black (FEF)] 0 weight section (v) plasticizer One weight section (iii) radical generating agent [organic peroxide (dicumyl peroxide)] (the Idemitsu Kosan make --) Five weight sections (iv) vulcanization activator the Diana process oil NM-68 100 weight section 100 weight sections (vi) zinc oxide (the natural rubber 60 weight section --) Five weight sections (vii) stearin acid One weight section rubber constituent R6 (i) rubber The ethylene propylene diene rubber (product [ made from DSM ], Kel Tan 509x100, 8.2 % of the weight of diene contents) 35 weight section, the poly octenylene rubber (product [ made from Degussa ], Vestenamer8012) 5 weight section  
(ii) -- filler [carbon black (FEF)] 1 weight section (iii) radical generating agent [organic peroxide (dicumyl peroxide)] 1 weight section (v) plasticizer Five weight sections (iv) vulcanization activator (trimethylolpropane tri-methacrylate) (the Idemitsu Kosan make --) Diana process oil NM-68 ("Zetpol3110" --) 100 weight sections (vi) zinc oxide Five weight sections (vii) stearin acid One weight section rubber constituent R7(i) hydrogenation nitrile rubber (HNBR) the Nippon Zeon Co., Ltd. make -- 100 weight sections (ii) filler [carbon black (N550)] 50 weight section (iii) radical generating agent (1, 3-screw (t-butylperoxy isopropyl) benzene) Three weight sections (iv) vulcanization activator 0 weight section (v) plasticizer (dibutyl methylene bisthioglycolate) ("Zetpol3110" --) Ten weight sections (vi) zinc oxide Zero weight section (vii) stearin acid Zero weight section rubber constituent R8(i) hydrogenation nitrile rubber (HNBR) Nippon Zeon Make -- 100 weight sections (ii) filler [carbon black (N550)] 50 weight section (iii) radical generating agent (1, 3-screw (t-butylperoxy isopropyl) benzene) Three weight sections (iv) vulcanization activator (N, N' - 1, 3-phenylenedimaleimide) 4 weight section (v) plasticizer (dibutyl methylene bisthioglycolate) (Dai EI "G920" --) Ten weight sections (vi) zinc oxide Zero weight section (vii) stearin acid Zero weight section rubber constituent R9 (i) fluororubber (FPM) 100 weight sections (ii) filler 0 weight section (v) plasticizer Zero weight section (iii) radical generating agent (dicumyl peroxide) (the Idemitsu Kosan make --) Three weight sections (iv) vulcanization activator [ by Daikin Industries, LTD. ] Diana process oil NM-680 weight section (vi) zinc oxide (Dai EI "G920" --) Zero weight section (vii) stearin acid Zero weight section rubber constituent R10 (i) fluororubber (FPM) 100 weight sections (ii) filler 4 weight section (v) plasticizer Zero weight section (iii) radical generating agent (dicumyl peroxide) (the Idemitsu Kosan make --) Three weight sections (iv) vulcanization activator (triallyl isocyanurate) [ by Daikin Industries, LTD. ] Diana process oil NM-68 Zero weight section (vi) zinc oxide Zero weight section (vii) stearin acid Injection molding of said resin constituent is carried out. 0 weight section examples 1-147 and the examples 1-77 of a comparison -- Complex was manufactured by arranging the obtained resin member (plate-like, size 100mmx100mmx4mm) in a die, carrying out injection molding of said unvulcanized-rubber constituent to the front face of a shaping resin member, and vulcanizing or constructing a bridge for 20 minutes by the temperature of 180 degrees C, and pressure 20MPa. About the obtained complex, the bond strength of a resin member and a rubber member was measured by the friction test, and it evaluated in accordance with the following criteria.

[0157]

A: C which has pasted up very firmly and carries out cohesive failure and which has been firmly pasted up although carried out B:interfacial peeling : the result in which a resin member and a rubber member exfoliate easily in an interface is shown in Table 1. In addition, front Naka and "the number of an activity atom" show the number of the activity atom in the thermoplastics monad obtained by count of MOPACPM3 ( $S>=0.006$ ). In addition, in said count, Ec could be -8eV or -6eV (when a radical generating agent is tetramethylthiuramdisulfide). (when a radical generating agent is organic peroxide)

[0158]

[Table 1]

表1  
ゴム組成物R 1

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例1	A 1	7. 2個	A
実施例2	A 2	7. 2個	A
実施例3	A 3	7. 2個	A
実施例4	A 4	4個	A
実施例5	A 5	2. 4個	B
比較例1	A 6	0. 8個	C
実施例6	B 1	2個	B
比較例2	B 2	1個	C
実施例7	C 1	7. 2個	A
実施例8	C 2	2個	B
比較例3	C 3	1. 6個	C
実施例9	D 1	4個	B
実施例10	D 2	2個	B
比較例4	D 3	1. 6個	C
実施例11	E 1	5個以上	B
実施例12	E 2	4個以上	B
実施例13	E 3	3. 8個以上	B
実施例14	F 1	3個	A
実施例15	F 2	2個	B
比較例5	F 3	1. 2個	C
比較例6	G 1	0個	C
実施例16	G 2	4個	A
実施例17	H	6個以上	B
実施例18	I	9個以上	B
実施例19	J	6個以上	B
実施例20	K	2個以上	B
実施例21	L 1	4個	A
比較例7	L 2	0. 8個	C
実施例22	M 1	7. 2個	A
比較例8	M 2	1. 6個	C
実施例23	N 1	3個	B
比較例9	O 1	0個	C
実施例24	O 2	4個	A

[0159]  
[Table 2]

表2

ゴム組成物R 2

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例25	A1	7. 2個	A
実施例26	A2	7. 2個	A
実施例27	A3	7. 2個	A
実施例28	A4	4個	A
実施例29	A5	2. 4個	A
比較例10	A6	0. 8個	C
実施例30	B1	2個	A
比較例11	B2	1個	C
実施例31	C1	7. 2個	A
実施例32	C2	2個	A
比較例12	C3	1. 6個	C
実施例33	D1	4個	B
実施例34	D2	2個	B
比較例13	D3	1. 6個	C
実施例35	E1	5個以上	A
実施例36	E2	4個以上	B
実施例37	E3	3. 8個以上	B
実施例38	F1	3個	A
実施例39	F2	2個	A
比較例14	F3	1. 2個	C
比較例15	G1	0個	C
実施例40	G2	4個	A
実施例41	H	6個以上	A
実施例42	I	9個以上	B
実施例43	J	6個以上	B
実施例44	K	2個以上	B
実施例45	L1	4個	A
比較例16	L2	0. 8個	C
実施例46	N1	3個	A
比較例17	N2	1. 2個	C

[0160]

[Table 3]

表3

ゴム組成物R 3

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例47	A1	7. 2個	A
実施例48	A2	7. 2個	A
実施例49	A3	7. 2個	A
実施例50	A4	4個	A
実施例51	A5	2. 4個	A
比較例18	A6	0. 8個	C
実施例52	B1	2個	B
比較例19	B2	1個	C
実施例53	C1	7. 2個	A
実施例54	C2	2個	B
比較例20	C3	1. 6個	C
実施例55	D1	4個	B
実施例56	D2	2個	B
比較例21	D3	1. 6個	C
実施例57	E1	5個以上	A
実施例58	E2	4個以上	B
実施例59	E3	3. 8個以上	B
実施例60	F1	3個	A
実施例61	F2	2個	B
比較例22	F3	1. 2個	C
比較例23	G1	0個	C
実施例62	G2	4個	A
実施例63	H	6個以上	B
実施例64	I	9個以上	B
実施例65	J	6個以上	B
実施例66	K	2個以上	B

[0161]

[Table 4]

表4  
ゴム組成物R4

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
比較例24	A1	0個	C
比較例25	A2	0個	C
比較例26	A3	0個	C
比較例27	A4	0個	C
比較例28	A5	0個	C
比較例29	A6	0個	C
比較例30	B1	0個	C
比較例31	B2	0個	C
実施例67	C1	2個	B
比較例32	C2	1個	C
比較例33	C3	0.8個	C
実施例68	D1	4個	B
実施例69	D2	2個	B
比較例34	D3	1.6個	C
比較例35	E1	0個	C
比較例36	E2	0個	C
比較例37	E3	0個	C
比較例38	F1	1個	C
比較例39	F2	0.7個	C
比較例40	F3	0.4個	C
比較例41	G1	0個	C
実施例70	G2	2個	B
比較例42	H	0個	C
実施例71	I	3個以上	B
実施例72	J	4個以上	B
実施例73	K	2個以上	B

[0162]

[Table 5]

表5  
ゴム組成物R5

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例74	A5	2.4個	B
比較例43	A6	0.8個	C
実施例75	F2	2個	B
比較例44	F3	1.2個	C
実施例76	L1	4個	A
比較例45	L2	0.8個	C
実施例77	M1	7.2個	B
比較例46	M2	1.6個	C
実施例78	N1	3個	B
比較例47	N2	1.2個	C
比較例48	O1	0個	C
実施例79	O2	4個	A

[0163]

[Table 6]

表6  
ゴム組成物R6

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例80	A1	7. 2個	A
実施例81	A2	7. 2個	A
実施例82	A3	7. 2個	A
実施例83	A4	4個	A
実施例84	A5	2. 4個	A
比較例49	A6	0. 8個	C
実施例85	B1	2個	B
比較例60	B2	1個	C
実施例86	C1	7. 2個	A
実施例87	C2	2個	B
比較例51	C3	1. 6個	C
実施例88	D1	4個	B
実施例89	D2	2個	B
比較例52	D3	1. 6個	C
実施例90	E1	5個以上	B
実施例91	E2	4個以上	B
実施例92	E3	3. 8個以上	B
実施例93	F1	3個	A
実施例94	F2	2個	B
比較例53	F3	1. 2個	C
比較例54	G1	0個	C
実施例95	G2	4個	B
実施例96	H	6個以上	B
実施例97	I	9個以上	B
実施例98	J	6個以上	B
実施例99	K	2個以上	B
実施例100	L1	4個	A
実施例101	N1	3個	A
比較例55	N2	1. 2個	C

[0164]  
[Table 7]

表7  
ゴム組成物R7

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例102	A5	2. 4個	B
比較例56	A6	0. 8個	C
実施例103	F2	2個	B
比較例57	F3	1. 2個	C
実施例104	L1	4個	A
比較例58	L2	0. 8個	C
実施例105	N1	3個	A
比較例59	N2	1. 2個	C

[0165]  
[Table 8]

表8  
ゴム組成物R 8

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例108	A1	7. 2個	A
実施例107	A4	4個	A
実施例108	A5	2. 4個	A
比較例60	A6	0. 8個	C
実施例109	B1	2個	B
比較例61	B2	1個	C
実施例110	C1	7. 2個	A
実施例111	C2	2個	B
比較例62	C3	1. 6個	C
実施例112	E1	5個以上	A
実施例113	E2	4個以上	B
実施例114	E3	3. 8個以上	B
実施例115	F1	3個	B
実施例116	F2	2個	B
比較例63	F3	1. 2個	C
比較例64	G1	0個	C
実施例117	G2	4個	A
実施例118	H	6個以上	A
実施例119	I	9個以上	B
実施例120	J	6個以上	B
実施例121	K	2個以上	B
実施例122	L1	4個	A
比較例65	L2	0. 8個	C
実施例123	N1	3個	A
比較例66	N2	1. 2個	C

[0166]

[Table 9]

	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例124	A5	2. 4個	B
比較例67	A6	0. 8個	C
実施例125	F2	2個	B
比較例68	F3	1. 2個	C
実施例126	L1	4個	A
比較例69	L2	0. 8個	C
実施例127	M1	7. 2個	A
比較例70	M2	1. 6個	C
実施例128	N1	3個	A
比較例71	N2	1. 2個	C
比較例72	O1	0個	C
実施例129	O2	4個	A

[0167]

[Table 10]

表10

ゴム組成物R10

	熟可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例130	A1	7.2個	A
実施例131	A4	4個	B
実施例132	A5	2.4個	B
比較例73	A6	0.8個	C
実施例133	B1	2個	B
比較例74	B2	1個	C
実施例134	C1	7.2個	B
実施例135	C2	2個	B
比較例75	C3	1.6個	C
実施例136	E1	5個以上	B
実施例137	E2	5個以上	B
実施例138	E3	3.8個以上	B
実施例140	F1	3個	A
実施例141	F2	2個	B
比較例76	F3	1.2個	C
比較例77	G1	0個	C
実施例142	G2	4個	B
実施例143	H	6個以上	A
実施例144	I	9個以上	B
実施例145	J	6個以上	B
実施例146	K	2個以上	B
実施例147	L1	4個	A
	N1	3個	A

[0168] Since the resin which has two or more activity atoms is used, in the example, resin and rubber can be firmly pasted up irrespective of the class of rubber, so that clearly from Tables 1-10.

[0169] In the combination of rubber constituent R1-/resin A5 (PA612) whose evaluation of example 148 bonding strength was "B", solvent processing investigated effectiveness. That is, paper (Product made from KURESHIA, "KIMUWAIPU wiper S-200") was horizontally folded once in length 3 times, the point of this was soaked in the solvent (hexafluoro isopropanol), and the plane of composition of the test piece (plate-like, size 100mmx100mmx4mm) of resin A5 (PA612) was wiped lightly. In addition, it checked that the toilet was carried out by judging visually whether the front face of a test piece has got wet with the solvent. After the toilet, left the test piece for 5 minutes, rinsed it, it was made to dry with a 100-degree C reduced-pressure-drying machine for 5 hours, and the adhesion test was presented. And complex was manufactured like the above-mentioned example 1 using the test piece and the unvulcanized-rubber constituent. About the obtained complex, when the bond strength of a resin member and a rubber member was measured by the friction test, the bonding strength of complex improved to evaluation "A."

[0170] Complex was manufactured like the example 148 except replacing with example 149 hexafluoro isopropanol and wiping the plane of composition of a test piece using the metacresol. About the obtained complex, when the bond strength of a resin member and a rubber member was measured by the friction test, the bonding strength of complex improved to evaluation "A."

[0171] Complex was manufactured like the example 148 except evaluation of example 150 bond strength wiping the plane of composition of the test piece (plate-like, size 100mmx100mmx4mm) of Resin H (m-PPE) with the metacresol in the combination of the rubber constituent R1-/resin H (m-PPE) which was "B." About the obtained complex, when the bond strength of a resin member and a rubber member was measured by the friction test, the bonding strength of complex improved to evaluation "A."

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CORRECTION OR AMENDMENT

---

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
[Section partition] The 4th partition of the 2nd section  
[Publication date] November 4, Heisei 17 (2005. 11.4)

[Publication No.] JP,2002-273826,A (P2002-273826A)  
[Date of Publication] September 25, Heisei 14 (2002. 9.25)  
[Application number] Application for patent 2001-401870 (P2001-401870)  
[The 7th edition of International Patent Classification]

B32B 25/08  
B29C 65/70  
// B29K 21:00

[FI]

B32B 25/08  
B29C 65/70  
B29K 21:00

[Procedure revision]  
[Filing Date] August 22, Heisei 17 (2005. 8.22)  
[Procedure amendment 1]  
[Document to be Amended] Specification  
[Item(s) to be Amended] Claim  
[Method of Amendment] Modification  
[The contents of amendment]  
[Claim(s)]  
[Claim 1]

Complex which the vulcanized-rubber member which is characterized by providing the following, and which was generated with vulcanization of a non-silicone system unvulcanized rubber and the resin member which consisted of thermoplastics joined directly. The vulcanized-rubber member vulcanized with organic peroxide (i) Thermoplastics which has at least an average of two sulfur atoms of the radical chosen from the hydrogen atom of the radical chosen from the amino group, an imino group, the sulfhydryl group, the methyl group, the methylene group, and the methylidyne radical or (ii) thio radical, the sulfhydryl group, the alkylthio group, and the sulfinyl group in a monad

However, the aliphatic series polyamide system resin with which the above-mentioned combination has (1) amino group, Combination with a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber, and (2) aliphatic-series polyamide system resin, When (4) thermoplastics is polyamide system resin excluding the combination of combination with the unvulcanized rubber containing a silane compound, (3) epoxy-group content resin, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber, Including a vulcanization activator polyfunctional in an unvulcanized rubber, when (5) thermoplastics is polyphenylene ether system resin, an unvulcanized rubber shall contain a vulcanization activator.

[Claim 2]

Complex according to claim 1 whose thermoplastics is at least one sort of thermoplastics chosen from polyamide system resin, polyester system resin, polyether system resin, polyolefine system resin, polyurethane system resin, and thermoplastic elastomer.

[Claim 3]

Complex according to claim 1 with which thermoplastics was chosen from aliphatic series polyamide system resin, aromatic polyester system resin, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, polysulfide system resin, polyolefine system resin, polyurethane system resin, a polyamide system elastomer, the polyester system elastomer, the polyurethane system elastomer, the polystyrene system elastomer, and the polyolefine system elastomer and which is a kind at least.

[Claim 4]

Complex according to claim 1 with which rubber was chosen from diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, and urethane system rubber and which is a kind at least.

[Claim 5]

Complex of organic peroxide according to claim 1 which is 1 – 10 weight section to the unvulcanized-rubber 100 weight section comparatively.

[Claim 6]

Complex according to claim 1 with which one [ at least ] component contains a vulcanization activator among an unvulcanized rubber and thermoplastics.

[Claim 7]

Complex according to claim 6 whose vulcanization activator is the organic compound which has at least two polymerization nature unsaturated bonds in a monad.

[Claim 8]

Complex of a vulcanization activator according to claim 6 which is 0.1 – 10 weight section to one [ at least ] component 100 weight section comparatively among an unvulcanized rubber and thermoplastics.

[Claim 9]

Complex according to claim 1 with which thermoplastics contains a vulcanization assistant.

[Claim 10]

Complex of a vulcanization assistant according to claim 9 which is 0.1 – 30 weight section to the thermoplastics 100 weight section comparatively.

[Claim 11]

Complex according to claim 1 which consists of following combination.

(a) Combination of polyamide system resin and the unvulcanized rubber which has not denaturalized by the carboxyl group or the acid-anhydride radical

(b) Combination of polyamide system resin and the unvulcanized rubber which does not contain an alkoxysilane compound, including organic peroxide and a polyfunctional vulcanization activator

(c) Combination of the aromatic polyester system resin which was chosen from the amino group and an oxy-alkylene group and which has a kind at least, and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(d) Combination of polyacetal system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(e) Combination of polyphenylene ether system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide and a vulcanization activator

(f) Combination of polysulfide system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(g) Combination of a polypropylene regin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(h) Combination of polyurethane system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(i) Combination of thermoplastic elastomer and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

[Claim 12]

Complex which the vulcanized-rubber member generated by vulcanizing a non-silicone system unvulcanized rubber with organic peroxide and the resin member which consisted of thermoplastics are the complex joined directly, and consists of one combination of following (a) – (h).

(a) Combination in which it is combination with the unvulcanized rubber which does not denaturalize by the polyamide system resin of the end amino group and an end carboxyl group which is the former / latter =50 / 50 – 100/0 (mole ratio) comparatively, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical, and does not contain a silane compound, and said unvulcanized rubber contains organic peroxide and a polyfunctional vulcanization activator

(b) Combination of the aromatic polyester system resin which has an amino group, and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(c) Combination of polyacetal system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(d) Combination of polyphenylene ether system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide and a vulcanization activator

(e) Combination of polysulfide system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(f) Combination of a polypropylene regin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide

(g) Combination said whose thermoplastics it is the combination of the thermoplastics containing a vulcanization activator, and the unvulcanized rubber containing organic peroxide, and is the polyamide system resin of the end amino group and an end carboxyl group which is the former / latter =50 / 50 –

100/0 (mole ratio) comparatively, the aromatic polyester system resin which has an amino group, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, polysulfide system resin, and at least one sort of thermoplastics chosen from the polypropylene regin

However, in the above-mentioned combination (g), when it is the unvulcanized rubber which an unvulcanized rubber does not denaturalize by the carboxyl group or the acid-anhydride radical, but contains a vulcanization activator, excluding a silane compound when thermoplastics is polyamide system resin and thermoplastics is polyphenylene ether system resin, an unvulcanized rubber shall contain a vulcanization activator.

(h) Combination said whose thermoplastics it is the combination of the thermoplastics containing a vulcanization assistant, and the unvulcanized rubber containing organic peroxide, and is the polyamide system resin of the end amino group and an end carboxyl group which is the former / latter =50 / 50 – 100/0 (mole ratio) comparatively, the aromatic polyester system resin which has an amino group, polyacetal system resin, polyphenylene ether system resin, polysulfide system resin, and at least one sort of thermoplastics chosen from the polypropylene regin

However, in the above-mentioned combination (h), when it is the unvulcanized rubber which an unvulcanized rubber does not denaturalize by the carboxyl group or the acid-anhydride radical, but contains a vulcanization activator, excluding a silane compound when thermoplastics is polyamide system resin and thermoplastics is polyphenylene ether system resin, an unvulcanized rubber shall contain a vulcanization activator.

#### [Claim 13]

Complex which the vulcanized-rubber member generated by vulcanizing a non-silicone system unvulcanized rubber with organic peroxide and the resin member which consisted of thermoplastics are the complex joined directly, and consists of one combination of following (a) – (c).

(a) Combination which is the unvulcanized rubber in which it is combination with the unvulcanized rubber which does not denaturalize by the aliphatic series or alicycle group polyamide system resin of the end amino group and an end carboxyl group which is the former / latter =50 / 50 – 100/0 (mole ratio) comparatively, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical, and does not contain a silane compound, and said unvulcanized rubber contains organic peroxide and a polyfunctional vulcanization activator

(b) Combination of polyphenylene ether system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide and a vulcanization activator

(c) Combination said whose polyamide system resin it is combination with the unvulcanized rubber which does not denaturalize by the polyamide system resin of the end amino group and an end carboxyl group which is the former / latter =50 / 50 – 100/0 (mole ratio) comparatively, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical, and does not contain a silane compound, and is the unvulcanized rubber in which said unvulcanized rubber contains organic peroxide and a polyfunctional vulcanization activator, including a vulcanization assistant

#### [Claim 14]

A vulcanization activator A divinylbenzene, diallyl phthalate, triaryl phosphate, A triaryl (ISO) SHIANU rate, C2-10 alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Poly C 2-4 alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Complex according to claim 12 or 13 which is at least one sort chosen from pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate.

#### [Claim 15]

Complex which the vulcanized-rubber member generated by vulcanizing a non-silicone system unvulcanized rubber with organic peroxide and the resin member which consisted of thermoplastics are the complex joined directly, and consists of one combination of following (a) – (c).

Combination with the unvulcanized rubber which does not denaturalize by the aliphatic series or alicycle group polyamide system resin of the (a) end amino group and the end carboxyl group which are characterized by providing the following which is the former / latter =50 / 50 – 100/0 (mole ratio) comparatively, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical, and does not contain a silane compound said unvulcanized rubber was chosen from diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, and urethane system rubber -- at least -- a kind -- it is -- organic peroxide A divinylbenzene, diallyl phthalate, triaryl phosphate, A triaryl (ISO) SHIANU rate, C2-10 alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Poly C 2-4 alkylene GURIKORUJI (meta) acrylate, GURISERINJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, pen TAERISURITORUJI (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pen TAERISURITORUTORI (meta) acrylate, Combination <BR> which are at least one sort of polyfunctional vulcanization activator MU chosen from

pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate (b) Combination as which it is the combination of polyphenylene ether system resin and the unvulcanized rubber containing organic peroxide and a vulcanization activator, and said unvulcanized rubber was chosen from diene system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, and urethane system rubber and which is a kind at least

(c) Combination in which it is combination with the unvulcanized rubber which does not denaturalize by the polyamide system resin of the end amino group and an end carboxyl group which is the former / latter =50 / 50 – 100/0 (mole ratio) comparatively, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical, and does not contain a silane compound, and said unvulcanized rubber contains [ said polyamide system resin ] organic peroxide and a polyfunctional vulcanization activator, including the oligomer of polyamide system resin

[Claim 16]

How to manufacture the complex which the resin member which is characterized by providing the following, and which used combining thermoplastics according to claim 1 and the unvulcanized rubber containing organic peroxide, and consisted of thermoplastics, and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined It is one shaping resin material among the resin constituent which consisted of thermoplastics, and a resin member. In the contact surface with this shaping resin material, organic peroxide is activity, and it is non-vulcanized rubber at least.

[Claim 17]

The manufacture approach according to claim 16 that one [ which was chosen from an unvulcanized rubber and thermoplastics / at least ] component contains a vulcanization activator.

[Claim 18]

The manufacture approach according to claim 16 that thermoplastics contains a vulcanization assistant.

[Claim 19]

The manufacture approach according to claim 16 of manufacturing the complex which the vulcanization activator was made being placed between the contact surfaces of shaping resin material and molded rubber material, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 20]

The manufacture approach according to claim 16 of manufacturing the complex which the paint containing a vulcanization activator and a vulcanization assistant was made being placed between the contact surfaces of shaping resin material and molded rubber material, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 21]

How to manufacture the complex which the vulcanization activator was made to be placed between the contact surfaces of the resin member which consisted of thermoplastics according to claim 1, and a vulcanized-rubber member, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 22]

How to manufacture the complex which the paint containing a vulcanization activator and a vulcanization assistant was made to be placed between the contact surfaces of the resin member which consisted of thermoplastics according to claim 1, and a vulcanized-rubber member, and carried out hot forming and which the resin member and the rubber member joined.

[Claim 23]

It uses combining thermoplastics according to claim 1 and the unvulcanized rubber containing a radical generating agent. It is the approach of manufacturing the complex which the resin member which consisted of thermoplastics, and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined. How to manufacture the complex which the processing side and unvulcanized-rubber constituent of said resin member were contacted, and the vulcanized-rubber member and the resin member joined after processing the front face of a resin member with the solvent made to dissolve or swell this resin member.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0014

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0014]

Namely, the vulcanized-rubber member which generated the complex of this invention with vulcanization of a non-silicone system unvulcanized rubber, The vulcanized-rubber member which the resin member which consisted of thermoplastics is the complex joined directly, and was vulcanized with organic peroxide, (i) The amino group, an imino group, a sulphydryl group, a methyl group, a methylene group, And it consists of

combination with the resin member containing the thermoplastics which has at least an average of two sulfur atoms of the radical chosen from the hydrogen atom of the radical chosen from the methylidyne radical or (ii) thio radical, the sulphydryl group, the alkylthio group, and the sulfinyl group in a monad.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0015

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0015]

In addition, the above-mentioned combination does not include the combination of the aliphatic series polyamide system resin which has (1) amino group, combination with a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber and (2) aliphatic-series polyamide system resin, combination with the unvulcanized rubber containing a silane compound and (3) epoxy-group content resin, and a carboxyl group or an acid-anhydride radical content unvulcanized rubber. Furthermore, including a vulcanization activator polyfunctional in an unvulcanized rubber, when (4) thermoplastics is polyamide system resin, when (5) thermoplastics is polyphenylene ether system resin, an unvulcanized rubber shall contain a vulcanization activator.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0016

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0016]

As said thermoplastics, various resin, for example, polyamide system resin, polyester system resin, polyether system resin, polyolefine system resin, polyurethane system resin, thermoplastic elastomer, etc. can be used. As rubber, broad rubber, for example, diene system rubber, olefin system rubber, acrylic rubber, a fluororubber, urethane system rubber, etc. can be used. Among said unvulcanized rubber and thermoplastics, one [ at least ] component may contain vulcanization activators (for example, organic compound which has at least two polymerization nature unsaturated bonds in a monad), and may contain vulcanization assistants (for example, compound which has the hydrogen atom said whose orbital interaction energy coefficient S is 0.006 or more in [ at least two ] a monad) in said thermoplastics.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0017

[Method of Amendment] Modification

[The contents of amendment]

[0017]

By the approach of this invention, it uses combining the unvulcanized rubber containing said thermoplastics and organic peroxide, and the complex which the resin member constituted with thermoplastics and the rubber member which consisted of vulcanized rubber joined is manufactured. Among the resin constituent which consisted of this approach with thermoplastics, and a resin member, one shaping resin material. While contacting one molded rubber material among the rubber constituent which organic peroxide is activity in the contact surface with this shaping resin material, and contains non-vulcanized rubber at least, and its preforming object and fabricating, said molded rubber material is made to vulcanize or construct a bridge. The complex which the resin member and the rubber member joined may be manufactured. In addition, one [ which was chosen from said unvulcanized rubber and said thermoplastics / at least ] component may contain said vulcanization activator, and may contain said vulcanization assistant in said thermoplastics.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-273826

(P2002-273826A)

(43)公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 32 B 25/08  
B 29 C 65/70  
// B 29 K 21:00

識別記号

F I  
B 32 B 25/08  
B 29 C 65/70  
B 29 K 21:00

テマコト<sup>\*</sup>(参考)  
4 F 1 0 0  
4 F 2 1 1

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願2001-401870(P2001-401870)  
(22)出願日 平成13年12月28日 (2001.12.28)  
(31)優先権主張番号 特願2001-6767(P2001-6767)  
(32)優先日 平成13年1月15日 (2001.1.15)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000108982  
ダイセル・デグサ株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
(72)発明者 生田 達  
兵庫県神戸市東灘区西岡本5-6-23  
(72)発明者 駒田 肇  
兵庫県姫路市辻井7-7-37  
(72)発明者 六田 充輝  
兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-2-223  
(74)代理人 100090686  
弁理士 鈴田 充生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合体及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 接着剤を用いることなく、幅広い組合せにおいて樹脂とゴムとを直接的かつ強固に接合し、複合体を得る。

【解決手段】 ラジカル発生剤(有機過酸化物など)で加硫した加硫ゴム部材と、軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子又は硫黄原子を分子中に少なくとも平均2つ有する熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材とを組合せて、樹脂部材と加硫ゴム部材とが直接接合した複合体を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非シリコーン系未加硫ゴムの加硫により生成した加硫ゴム部材と、熱可塑性樹脂で構成された樹\*

$$S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}|$$

(1)

(式中、 $E_c$ 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 、 $E_{LUMO,n}$ は、いずれも半経験的分子軌道法MOPAC PM3により算出された値であって、 $E_c$ はラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー(eV)を示し、 $C_{HOMO,n}$ は熱可塑性樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子又は硫黄原子の最高被占分子軌道(HOMO)の分子軌道係数を示し、 $E_{HOMO,n}$ は前記HOMOの軌道エネルギー(eV)を示し、 $C_{LUMO,n}$ は前記n番目の水素原子又は硫黄原子の最低空分子軌道(LUMO)の分子軌道係数を示し、 $E_{LUMO,n}$ は前記LUMOの軌道エネルギー(eV)を示す)で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子又は硫黄原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する熱可塑性樹脂を含む樹脂部材との組合せで構成されている複合体。但し、上記組合せは、(1)アミノ基を有する脂肪族ポリアミド系樹脂と、カルボキシル基又は酸無水物基含有未加硫ゴムとの組合せ、(2)脂肪族ポリアミド系樹脂と、シラン化合物を含む未加硫ゴムとの組合せ、(3)エポキシ基含有樹脂と、カルボキシル基又は酸無水物基含有未加硫ゴムとの組合せを含まず、(4)熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂であるとき、未加硫ゴムは多官能性の加硫活性剤を含み、(5)熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂であるとき、未加硫ゴムは加硫活性剤を含むものとする。

【請求項2】 热可塑性樹脂が、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂及び熱可塑性エラストマーから選択された少なくとも1種の熱可塑性樹脂である請求項1記載の複合体。

【請求項3】 热可塑性樹脂が、脂肪族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、及びポリオレフィン系エラストマーから選択された少なくとも一種である請求項1記載の複合体。

【請求項4】 ゴムが、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、ウレタン系ゴムから選択された少なくとも一種である請求項1記載の複合体。

【請求項5】 ラジカル発生剤が、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄含有有機化合物から選択された少なくとも一種である請求項1記載の複合体。

【請求項6】 ラジカル発生剤が有機過酸化物である請

\*脂部材とが直接接合した複合体であって、ラジカル発生剤で加硫した加硫ゴム部材と、下記式(1)

## 求項1記載の複合体。

【請求項7】 ラジカル発生剤の割合が、未加硫ゴム100重量部に対して1~10重量部である請求項1記載の複合体。

10 【請求項8】 未加硫ゴム及び熱可塑性樹脂のうち少なくとも一方の成分が加硫活性剤を含有する請求項1記載の複合体。

【請求項9】 加硫活性剤が、一分子中に少なくとも2つの重合性不飽和結合を有する有機化合物である請求項8記載の複合体。

【請求項10】 加硫活性剤の割合が、未加硫ゴム及び熱可塑性樹脂のうち少なくとも一方の成分100重量部に対して0.1~10重量部である請求項8記載の複合体。

20 【請求項11】 热可塑性樹脂が、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤を含む請求項1記載の複合体。

【請求項12】 加硫助剤の割合が、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1~30重量部である請求項11記載の複合体。

【請求項13】 下記の組合せで構成されている請求項1記載の複合体。

(a) ポリアミド系樹脂と、カルボキシル基又は酸無水物基で変性されていない未加硫ゴムとの組合せ

(b) ポリアミド系樹脂と、有機過酸化物及び多官能性の加硫活性剤を含み、かつアルコキシラン化合物を含まない未加硫ゴムとの組合せ

(c) アミノ基及びオキシアルキレン基から選択された少なくとも一種を有する芳香族ポリエステル系樹脂と、有機過酸化物を含む未加硫ゴムとの組合せ

(d) ポリアセタール系樹脂と、有機過酸化物を含む未加硫ゴムとの組合せ

(e) ポリフェニレンエーテル系樹脂と、有機過酸化物及び加硫活性剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

(f) ポリスルフィド系樹脂と、有機過酸化物を含む未加硫ゴムとの組合せ

(g) ポリブロビレン系樹脂と、有機過酸化物を含む未加硫ゴムとの組合せ

(h) ポリウレタン系樹脂と、有機過酸化物を含む未加硫ゴムとの組合せ

(i) 热可塑性エラストマーと、有機過酸化物を含む未加硫ゴムとの組合せ

【請求項14】 請求項1に記載の熱可塑性樹脂とラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとを組み合わせて用い、熱

可塑性樹脂で構成された樹脂部材と加硫ゴムで構成されたゴム部材とが接合した複合体を製造する方法であって、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物及び樹脂部材のうち一方の成形樹脂材と、この成形樹脂材との接触面においてラジカル発生剤が活性であって、少なくとも未加硫のゴムを含むゴム組成物及びその予備成形体のうち一方の成形ゴム材とを接触させて成形するとともに前記成形ゴム材を加硫又は架橋させ、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法。

【請求項15】未加硫ゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、加硫活性剤を含む請求項14記載の製造方法。

【請求項16】熱可塑性樹脂が、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤を含む請求項14記載の製造方法。

【請求項17】成形樹脂材と成形ゴム材との接触面に、加硫活性剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する請求項14記載の製造方法。

【請求項18】成形樹脂材と成形ゴム材との接触面に、加硫活性剤と、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤とを含む塗布剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する請求項14記載の製造方法。

【請求項19】請求項1に記載の熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫ゴム部材との接触面に、加硫活性剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法。

【請求項20】請求項1に記載の熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫ゴム部材との接触面に、加硫活性剤と、請求項1に記載の軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する化合物で構成された加硫助剤とを含む塗布剤を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法。

【請求項21】請求項1に記載の熱可塑性樹脂とラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとを組み合わせて用い、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と加硫ゴムで構成されたゴム部材とが接合した複合体を製造する方法であって、樹脂部材の表面を、この樹脂部材を溶解もしくは膨潤させる溶剤で処理した後、前記樹脂部材の処理面と未加硫ゴム組成物とを接触させ、加硫ゴム部材と樹脂部材とが接合した複合体を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂とゴムとが一体に接合し、かつ機械部品、自動車部品などと

して有用な複合体（又は複合部材）及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂成形部とゴム成形部とを複合一体化する方法として、接着剤を用いて樹脂成形体とゴム成形体とを接着する方法が知られている。しかし、接着剤を用いる方法は、工程が複雑で工程管理が煩雑であり、コストが高くなるだけでなく、必ずしも十分な接着性を得られない。

10 【0003】一方、樹脂とゴムとが直接接合した複合体が提案されている。例えば、特開昭50-25682号公報には、ポリホルムアルデヒドやオレフィン重合体などの熱可塑性プラスチック成分と、この熱可塑性プラスチック成分と相溶性の加硫したゴム成分（ポリブタジエン、ニトリルなど）とを摩擦接触させてプラスチック表面を溶融し、プラスチック成分とゴム成分とを接触させたまま凝固させるゴム-プラスチック複合体の製造方法が開示されている。しかし、この方法では、複合体の接合部位の形状が制限され、複雑な形状の熱可塑性樹脂成形体とゴム成形体との複合体を得ることが困難であるだけでなく、複合体の生産性を高めることも困難である。

【0004】ポリフェニレンエーテル-ゴム複合体に関し、特開昭61-204260号公報には、スチレン系重合体や添加剤を含んでいてもよいポリフェニレンエーテル系樹脂と、SBR、BR、IR、IIRなどで構成された合成ゴムとを加硫系の存在下に熱処理することにより複合体を製造する方法が開示されている。この文献には、ゴム成分は硫黄加硫可能な二重結合含有ゴムが適していること、加硫活性化剤として硫黄含有化合物を用いることが開示されている。さらに、この文献の比較例（表2）には、ゴム成分として、E-SBRゴム又はBRゴムと過酸化物加硫剤又は硫黄加硫剤系とを含むゴム組成物を用いた例が記載されている。

【0005】ABS樹脂-ゴム複合体に関し、特開平5-301973号公報には、ABS樹脂の成形部材と、臨界表面張力が37~39mN/mのゴム成分を含有する未加硫ゴムシートを積層した後加熱して接着一体化する複合体の製造方法が開示されている。特開平9-124803号公報には、アクリロニトリル含有熱可塑性樹脂（AS、ABS樹脂など）と、アクリロニトリル含有ゴムとを加熱密着させて複合部材を得ることが提案されている。しかし、これらの方法では、熱可塑性樹脂とゴムとの相溶性を利用して接合しているため、樹脂およびゴムの種類が大きく制限され、実用性がかなり狭くなる。

【0006】ポリアミド-ゴム複合体に関し、特開平2-150439号公報、特開平3-133631号公報、特開平3-138114号公報には、ポリアミド系樹脂とゴム成分とを加硫系の存在下で加硫することにより複合体を製造する方法において、ゴム成分として、カ

ルボキシル基又は酸無水物基含有ゴムと過酸化物と加硫活性化剤（エチレングリコールジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートなど）とアルコキシシラン化合物とを含むゴム成分を用いることが提案されている。これらの文献では、脂肪族ボリアミド系樹脂として主に末端カルボキシル基よりも末端アミノ基の多いボリアミド系樹脂が使用されている。これらの文献に記載の方法では、アミノ基とカルボキシル基又は酸無水物基との反応を利用するため、樹脂及びゴムの種類が大きく制約され、幅広く樹脂／ゴム複合体を得ることが困難である。

【0007】特開平7-11013号公報には、ボリアミドと加硫ゴムとが強固に結合した部材の製造において、ボリアミド成形体と、過酸化物加硫剤とシラン化合物とを含むゴムコンバウンドとを接触させて加硫する方法が開示されている。この文献には、ゴムコンバウンドに必要により加硫活性剤などを含有させててもよいことが記載されているとともに、比較例（第2表）には、ボリアミド系樹脂と、過酸化物（perkadox 14/40）とブタンジオールジメタクリレート（BDMA）とを含むEPDMゴムとを接触させて加硫しても、樹脂とゴムとが接着しなかったことが記載されている。そのため、高価なシラン化合物を用いることなく、複合部材を製造することが困難である。

【0008】特開平8-156188号公報には、エポキシ基含有樹脂部材と、カルボキシル基又は酸無水物基含有ゴム部材とを密着させて加硫することにより複合部材を得ることが提案されている。しかし、この方法もエポキシ基とカルボキシル基との反応を利用して複合化しているため、樹脂及びゴムの種類が大きく制約され、幅広く複合体を得ることが困難である。

【0009】ボリエステルゴム複合体に関し、硬質成分としての熱可塑性ボリエステルと軟質成分としての加硫ゴムとの複合体の製造において、ゴムと過酸化物加硫剤と二官能又は多官能マレイミドと必要により加硫活性剤とを含むゴム成分を用いること（特開平7-304880号公報）、ゴムと過酸化物加硫剤とシラン化合物と必要により加硫活性剤とを含むゴム成分を用いること（特開平7-166043号公報）が提案されている。さらに、樹脂フィルムとゴムフィルムとの複合フィルムに関し、特開平10-58605号公報には、基材フィルム

に関し、特開平10-58605号公報には、基材フィルム

$$S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}| \quad (1)$$

（式中、 $E_c$ 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 、 $E_{LUMO,n}$ は、いずれも半経験的分子軌道法MOPAC PM3により算出された値であって、 $E_c$ はラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{HOMO,n}$ は熱可塑性樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子又は硫黄原子の最高被占分子軌道（HOMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{HOMO,n}$ は前記HOMOの軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{LUMO,n}$ は前記n番目の水素原子

\*ルム（ボリエステルフィルムなど）と、接着性改良剤として多官能性メタクリレートを含むゴムフィルム（シリコーンゴム、エチレンプロピレン系ゴムなど）を積層して加硫処理することにより複合シートを得ることが開示されている。しかし、これらの方法では、ボリエステルとゴムとを高い接着強度で接合して一体化することが困難である。

【0010】このように、従来の技術では、試行錯誤により接合強度の高い熱可塑性樹脂とゴムとの組み合わせを探求しており、熱可塑性樹脂とゴムとを普遍的に組合せ、かつ強固に接合することが困難である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、接着剤を用いることなく、樹脂とゴムとを幅広い組合せにおいて、直接的かつ強固に接合できる複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、樹脂とゴムとの接着強度に優れた複合体及びその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、分子軌道法による特定の軌道相互作用エネルギー係数を有する水素原子又は硫黄原子が、ラジカル発生剤に対して高い活性を有すること、一分子中に複数の活性の高い水素原子又は硫黄原子を有する熱可塑性樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとを組合せて用いると、未加硫ゴムの加硫又は架橋に伴って、樹脂とゴムとの幅広い組合せにおいて普遍的に直接接着できることを見いだし、本発明を完成した。

【0014】すなわち、本発明の複合体は、未加硫ゴムの加硫により生成した加硫ゴム部材と、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材とが直接接合した複合体であって、ラジカル発生剤で加硫した加硫ゴム部材と、下記式

（1）で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが0.006以上である水素原子又は硫黄原子を一分子中に少なくとも平均2つ有する熱可塑性樹脂を含む樹脂部材との組合せで構成されている。

【0015】

$$S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}|$$

又は硫黄原子の最低空分子軌道（LUMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{LUMO,n}$ は前記LUMOの軌道エネルギー（eV）を示す）

なお、上記組合せは、（1）アミノ基を有する脂肪族ボリアミド系樹脂と、カルボキシル基又は酸無水物基含有未加硫ゴムとの組合せ、（2）脂肪族ボリアミド系樹脂と、シラン化合物を含む未加硫ゴムとの組合せ、（3）エポキシ基含有樹脂と、カルボキシル基又は酸無水物基

含有樹脂との組合せである。

含有未加硫ゴムとの組合せを含まない。さらに、(4)熱可塑性樹脂がポリアミド系樹脂であるとき、未加硫ゴムは多官能性の加硫活性剤を含み、(5)熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂であるとき、未加硫ゴムは加硫活性剤を含むものとする。

【0016】前記熱可塑性樹脂としては、種々の樹脂、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱可塑性エラストマーなどが使用できる。ゴムとしては、幅広いゴム、例えば、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、ウレタン系ゴムなどが使用できる。ラジカル発生剤には、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄含有有機化合物などが含まれる。前記未加硫ゴム及び熱可塑性樹脂のうち少なくとも一方の成分は、加硫活性剤（例えば、一分子中に少なくとも2つの重合性不飽和結合を有する有機化合物など）を含んでいてもよく、前記熱可塑性樹脂には、加硫助剤（例えば、前記軌道相互作用エネルギー係数Sが0.06以上である水素原子を一分子中に少なくとも2つ有する化合物など）を含有していてもよい。

【0017】本発明の方法では、前記熱可塑性樹脂とラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとを組み合わせて用い、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と加硫ゴムで構成されたゴム部材とが接合した複合体を製造する。この方法では、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物及び樹脂部材のうち一方の成形樹脂材と、この成形樹脂材との接触面においてラジカル発生剤が活性であって、少なくとも未加硫のゴムを含むゴム組成物及びその予備成形体のうち一方の成形ゴム材とを接觸させて成形するとともに前記成形ゴム材を加硫又は架橋させ、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造してもよい。なお、前記未加硫ゴム及び前記熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、前記加硫活性剤を含んでいてもよく、前記熱可塑性樹脂には、前記加硫助剤を含有していてもよい。

【0018】また、本発明の方法には、前記成形樹脂材と成形ゴム材との接觸面に、前記加硫活性剤（及び前記加硫助剤を含む塗布剤）を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法も含まれる。

【0019】さらには、本発明の方法には、熱可塑性樹\*

$$S = (C_{HOMO,n})^2 / |E_c - E_{HOMO,n}| + (C_{LUMO,n})^2 / |E_c - E_{LUMO,n}| \quad (1)$$

（式中、 $E_c$ 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 、 $E_{LUMO,n}$ は、いずれも半経験的分子軌道法MOPAC PM3により算出された値であって、 $E_c$ はラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー（eV）を示し、 $C_{HOMO,n}$ は熱可塑性樹脂の基本単位を構成する第n番目の水素原子又は硫黄原子の最高被占分子軌道（HOMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{HOMO,n}$ は前記HOMOの軌道エネルギー（eV）を示す）

\*脂で構成された樹脂部材と、加硫ゴム部材との接觸面に、加硫活性剤（及び前記加硫助剤を含む塗布剤）を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法も含まれる。この方法において、前記熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物からの樹脂部材と、ラジカル発生剤および未加硫ゴムで構成された未加硫ゴム組成物からの加硫ゴム部材との組み合わせに限らず、種々の組合せで熱可塑性樹脂と加硫ゴムとを使用できる。さらに、樹脂部材の表面を、この樹脂部材を溶解もしくは膨潤させる溶剤で処理（塗布処理）した後、前記樹脂部材の処理面と未加硫ゴム組成物とを接觸させ、加硫ゴム部材と樹脂部材とが接合した複合体を製造してもよい。この方法では、樹脂部材を処理した溶剤を除去した後、樹脂部材の処理面と未加硫ゴム組成物とを接觸させても、高い密着性が得られる。

【0020】

【発明の実施の形態】【樹脂部材】樹脂部材を構成する前記熱可塑性樹脂としては、ラジカル発生剤に対して高い活性を示す複数の水素原子（活性水素原子）又は硫黄原子（活性硫黄原子）（以下、これらの水素原子及び硫黄原子を活性原子と称することがある）を有する樹脂を選択することができる。すなわち、熱可塑性樹脂は、ラジカル発生剤の種類に応じて選択でき、例えば、下記式（1）で表される軌道相互作用エネルギー係数Sが一定値（例えば、0.006、好ましくは0.008）以上の活性原子を有する。好ましい活性原子の軌道相互作用エネルギー係数Sは、0.006～0.06、好ましくは0.007～0.05（特に0.01～0.045）程度である。この活性原子の数は、活性原子を有する官能基の結合部位（末端、分岐鎖や主鎖など）に依存し、例えば、熱可塑性樹脂の分子中、平均2個以上（2～10000個程度）、好ましくは平均2.5個以上（2.5～5000個程度）、さらに好ましくは平均3個以上（3～1000個程度）である。熱可塑性樹脂分子中の活性原子の数は、通常、2～100（好ましくは2.5～50、さらに好ましくは3～25、特に3～20）程度である。このような条件を満たす熱可塑性樹脂を選択すると、ゴム成分の加硫に際して、架橋反応がゴム成分と熱可塑性樹脂成分との界面においても進行し、両者が強固に接合される。

【0021】

ギー（eV）を示し、 $C_{LUMO,n}$ は前記n番目の水素原子又は硫黄原子の最低空分子軌道（LUMO）の分子軌道係数を示し、 $E_{LUMO,n}$ は前記LUMOの軌道エネルギー（eV）を示す）

式（1）のMOPAC PM3とは、分子軌道法（MO）の一つである。分子軌道法は分子の電子状態を論ずる近似法のひとつであり、Hückel法などの経験的方法、Hück

e]法の近似を高めた半経験的方法、厳密に計算のみで分子軌道関数を求める非経験的方法の3つに大別できる。近年、コンピュータの発達に伴ない、半経験的方法および非経験的方法が主な方法になっている。分子軌道法は、分子構造とその化学反応性を関係づける最も有力な方法のひとつである。例えば、日本科学技術文献情報データベース（J O I S）における分子軌道法に関する登録件数は、キーワードを「分子軌道法」として検索した場合、約53000件（期間：1980年～2000年5月）である。MOPAC PM3は、前記半経験的方法の一つであるNDDO（Neglect of Diatomic Differential Overlap）法の核をなす方法である。

【0022】MOPAC PM3は、主として有機化合物の反応について考察する目的で用いられており、多くの文献や書籍〔「分子軌道法MOPACガイドブック」

（平野恒夫、田辺和俊編、海文堂、1991年）、「三訂・量子化学入門」（米沢貞次郎他著、化学同人、1983年）、「計算化学ガイドブック」（大澤映二他訳、Tim Clark著、丸善、1985年）〕などで解説されている。

【0023】式（1）での基本単位とは、高分子の末端と、1～3個程度の繰返単位とで形成したモデル的な分子構造を意味する。すなわち、MOPAC PM3で高分子化合物について計算する場合、分子を構成する原子の数が多すぎるため、分子そのものを対象として計算するのが困難である。そのため、高分子の末端と、2～3個程度の繰り返し単位とで形成した分子構造モデル（基本単位）を対象にして計算を行ってよい。例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）の分子構造（繰返単位）は、一般に、化学式 $-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\right)_n-$ で表されるが、前記式（1）では、基本単位を、便宜的に $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ として計算してもよい。

【0024】式（1）の軌道相互作用エネルギー係数Sは、反応性指数と称される場合もあり、種々の書籍等に定義され、解説されており、化学反応性を論じる場合に、極めて一般的に用いられるパラメータである。例えば、「入門フロンティア軌道論」（72頁、山辺信一、稻垣都士著、講談社サイエンティフィク、1989年）には、軌道相互作用エネルギー係数Sは、「2つの軌道が相互作用するとき、（a）エネルギー差が小さければ小さいほど、（b）重なりが大きければ大きいほど、相互作用が強くなる」という考え方を表した式であることが記載されている。式（1）は、ノーベル賞を受賞した故福井博士が1954年に発表したsuperdelocalizability（Sr）の考え方に基づいており（「分子軌道法を使うために」、71頁、井本稔、化学同人、1986年参照）、Srの考え方から式（1）と同様な式が、様々な書籍や文献において導出されている。

【0025】ここで重要なことは、分子軌道法が分子構造とその化学反応性を論じるにあたって既に広く認知された方法であるということである。従って、式（1）で定義される軌道相互作用エネルギー係数S [ $1/\text{eV}$ ]は、単なる概念的な数値ではなく、材料を特定するためのパラメータや物性値（分子量、官能基など）と同様の意味合いを有する数値である。

【0026】なお、ラジカル発生剤のラジカルの軌道エネルギー $E_c$ （eV）は、ラジカルの分子構造に基づいて、MOPAC PM3により計算するのが好ましいが、ラジカル発生剤の種類に基づいて、便宜上、所定の値を用いてもよい。例えば、ラジカル発生剤が有機過酸化物では $E_c = -8 \text{ eV}$ 、アゾ化合物では $E_c = -5 \text{ eV}$ 、硫黄を除く硫黄含有有機化合物では $E_c = -6 \text{ eV}$ として計算してもよい。

【0027】軌道相互作用エネルギー係数Sが一定値（例えば、0.006）以上である水素原子（活性水素原子）としては、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合、アミノ（-NH<sub>2</sub>）基（例えば、末端アミノ基）、イミノ（-NH-）基（例えば、主鎖又は末端イミノ基、アミド結合の-NH-基など）、メルカブト（-SH）基、メチル（-CH<sub>3</sub>）基、メチレン（-CH<sub>2</sub>-）基（電子吸引性基に隣接するメチレン基、すなわち活性メチレン基）、メチリジン（-CH=）基（主鎖又は末端のメチリジン基）などの水素原子が挙げられる。

【0028】また、軌道相互作用エネルギー係数Sが一定値（例えば、0.006）以上である硫黄原子（活性硫黄原子）としては、ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合、チオ基（-S-）、メルカブト（-SH）基、アルキルチオ基（メチルチオ基、エチルチオ基などのC<sub>1</sub>～アルキルチオ基など）、スルフィニル基（-SO-）などの硫黄原子が挙げられる。

【0029】前記メチル基としては、例えば、アルキレン鎖、シクロアルキレン鎖又は芳香族環に結合するメチル基、酸素原子に結合するメチル基（メトキシ基のメチル基）などが例示できる。メチレン基としては、例えば、（ポリ）オキシメチレン単位、（ポリ）オキシエチレン単位などの（ポリ）オキシアルキレン単位の酸素原子に隣接するメチレン基の他、アミノ基やイミノ基などの窒素原子に隣接するメチレン基などが例示できる。メチリジン基としては、例えば、アミノ基又はイミノ基に隣接する $\alpha$ -位のメチリジン基、例えば、アミノシクロアルキル基のアミノ基に対する $\alpha$ -位のメチリジン基などが例示できる。

【0030】熱可塑性樹脂は、一分子中に平均で複数（例えば、2個以上）の活性原子を有していればよい。すなわち、熱可塑性樹脂は、一般に、单一分子ではなく、構造や鎖長などがいくらか異なる多数の分子の混合物である。そのため、全ての分子が複数の活性原子を有している必要はなく、予想される主たる複数の基本単位

について計算したとき、一分子あたり平均の活性原子の数が2以上であればよい。例えば、繰返単位- $(\text{NH}-\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})$ -を有するポリマー（ポリアミド66）に含まれる活性水素原子の数は、モデル基本単位 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ に基づいて計算でき、ラジカル発生剤が有機過酸化物のとき、末端 $\text{NH}_2$ 基の2つの水素原子が活性水素原子（すなわち、 $S \geq 0.006$ ）である。この場合、ポリアミド66について一分子中の活性水素原子の平均数 $N$ は、集合体としてのポリマー（ポリアミド66）の末端 $\text{NH}_2$ 基と末端 $\text{COOH}$ 基との比率により下記式（2）に基づいて算出できる。

$$[0031] N = 2 \times A \quad (2)$$

（式中、 $A$ は一分子中の平均の末端 $\text{NH}_2$ 基の数を示す）

例えば、末端 $\text{NH}_2$ 基／末端 $\text{COOH}$ 基=1／1（モル比）の場合、一分子中の末端 $\text{NH}_2$ 基の数 $A$ =1個、一分子中の活性水素原子の数 $N$ =2個である。また、末端 $\text{NH}_2$ 基／末端 $\text{COOH}$ 基=1／2（モル比）の場合、一分子中の末端 $\text{NH}_2$ 基の数 $A$ =2／3個、一分子中の活性水素原子の数 $N$ =4／3個である。

【0032】なお、熱可塑性樹脂が異なる活性原子数を有する複数の樹脂で構成された混合樹脂である場合、混合樹脂の活性原子数は、各樹脂が有する活性原子数の平均値で表すことができる。つまり、混合樹脂を構成する各樹脂の基本単位から活性原子数を個別に算出し、各樹脂の重量割合をもとにして活性原子数の平均を算出することにより、混合樹脂の見かけ上の活性原子数を算出できる。例えば、混合樹脂が、前記 $N=2$ 個のポリアミド66（A）と、前記 $N=4/3$ 個のポリアミド66（B）とで構成され、（A）/（B）=1/1（重量比）である場合、混合樹脂一分子中の活性原子数は、 $N=5/3$ 個とみなすことができる。また、混合樹脂が、前記 $N=2$ 個のポリアミド66（A）と、全末端がカルボキシル基（つまり $N=0$ 個）であるポリアミド66（C）とで構成され、（A）/（C）=3/1（重量比）である場合、混合樹脂一分子中の活性原子数は、 $N=3/2$ 個とみなすことができる。

【0033】熱可塑性樹脂は、一分子中に複数の活性原子を有する限り特に制限されず、幅広い範囲の樹脂、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂（ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂など）、ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、熱可塑性エラストマーなどが含まれる。また、前記複数の活性原子を備えていない樹脂であっても、活性原子を導入することにより、ゴム部材との接合強度の高い熱可塑性樹脂に改質できる。これらの熱可塑性樹脂は単独で又は二種以上組み合させて使用できる。二種以上の熱可塑性樹脂を組み

合わせて用いる場合、樹脂組成物はポリマーアロイなどの複合樹脂組成物を形成してもよい。

【0034】なお、熱可塑性樹脂の分子量は、特に限定されないが、分子中に複数個の上記活性原子を有するポリマーであっても、その分子量が増大するに従って、樹脂中の活性原子の濃度が相対的に低下し、樹脂とゴム間の架橋速度、密度が低下し、結果として接合に対する活性原子の寄与が低下する場合がある。そのため、樹脂の分子量は低い方が有利である。本発明において、樹脂の分子量は、通常、数平均分子量3000～400000、好みしくは5000～100000、より好みしくは5000～50000であり、例えば、8000～20000程度である。

【0035】（1）ポリアミド系樹脂

ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ポリアミド系樹脂、脂環族ポリアミド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられ、通常、脂肪族ポリアミド系樹脂が使用される。脂肪族ポリアミド系樹脂としては、脂肪族ジアミン成分（テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの $\text{C}_{4-10}$ アルキレンジアミン）と脂肪族ジカルボン酸成分（アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数4～20程度のアルキレンジカルボン酸など）との縮合物（例えば、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612など）、ラクタム（ $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタムなどの炭素数4～20程度のラクタムなど）又はアミノカルボン酸（ $\omega$ -アミノウンデカン酸などの炭素数4～20程度のアミノカルボン酸など）の単独又は共重合体（例えば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12など）、これらのポリアミド成分が共重合したコポリアミド（例えば、ポリアミド6/11、ポリアミド6/12、ポリアミド66/11、ポリアミド66/12など）などが挙げられる。

【0036】脂環族ポリアミド系樹脂としては、前記脂肪族ジアミン成分及び／又は脂肪族ジカルボン酸成分の少なくとも一部として、脂環族ジアミン及び／又は脂環族ジカルボン酸を用いたポリアミドが挙げられる。脂環族ポリアミドには、例えば、前記脂肪族ジカルボン酸成分と脂環族ジアミン成分（シクロヘキシルジアミンなどの $\text{C}_{4-10}$ シクロアルキルジアミン；ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、2,2-ビス（アミノシクロヘキシル）プロパンなどのビス（アミノシクロヘキシル）アルカン類など）との縮合体が含まれる。

【0037】芳香族ポリアミド系樹脂には、前記脂肪族ジアミン成分及び脂肪族ジカルボン酸成分のうち少なくとも一方の成分が芳香族成分であるポリアミド、例えば、ジアミン成分が芳香族成分であるポリアミド【MXD-6などの芳香族ジアミン（メタキシリレンジアミンなど）と脂肪族ジカルボン酸との縮合体など】、ジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド【脂肪族ジア

ミン（トリメチルヘキサメチレンジアミンなど）と芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸、イソフタル酸など）との縮合体など]、ジアミン成分及びジカルボン酸成分が芳香族成分であるポリアミド〔ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）などの全芳香族ポリアミド（アラミドなど）など〕などが含まれる。

【0038】ポリアミド系樹脂には、さらに、ダイマー酸をジカルボン酸成分とするポリアミド、少量の多官能性ポリアミン及び／又はポリカルボン酸成分を用い、分岐鎖構造を導入したポリアミド、変性ポリアミド（N-アルコキシメチルポリアミドなど）も含まれる。

【0039】ポリアミド系樹脂において、例えば、末端アミノ基の水素原子や、末端アミノ基に対して $\alpha$ -位の炭素原子に結合する水素原子、アミド結合の-NH-基に隣接する炭素原子に結合する水素原子（メチレン基の水素原子やメチリジン基の水素原子など）、特に末端アミノ基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0040】ポリアミド系樹脂において、末端NH<sub>2</sub>基と末端COOH基との割合は、特に限定されず、例えば、末端アミノ基の水素原子と $\alpha$ -炭素位の水素原子とで活性水素原子を構成する場合、末端アミノ基／末端カルボキシル基=10/90~100/0（モル比）程度、好ましくは20/80~100/0（モル比）程度、さらに好ましくは25/75~100/0（モル比）程度の範囲から選択できる。また、末端アミノ基の水素原子だけで活性水素原子を構成する場合、末端アミノ基／末端カルボキシル基=50/50~100/0（モル比）程度、好ましくは60/40~100/0（モル比）程度、さらに好ましくは70/30~100/0（モル比）程度であってもよい。

【0041】（2）ポリエステル系樹脂

ポリエステル系樹脂は、脂肪族ポリエステル系樹脂であってもよいが、通常、芳香族ポリエステル系樹脂、例えば、ポリアルキレンアリレート系樹脂又は飽和芳香族ポリエステル系樹脂が使用される。芳香族ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などのポリC<sub>2-4</sub>アルキレンテレフタレート；このポリアルキレンテレフタレートに対応するポリC<sub>2-4</sub>アルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレートなど）；1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート（PCT）などが含まれる。ポリエステル系樹脂は、アルキレンアリレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）として含むコポリエステルであってもよく、共重合成分には、エチレングリコール、ブロビレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオールなどのC<sub>2-6</sub>アルキレングリコール、ポリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール、フタル酸、イソフタル酸などの非対称芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが例示できる。さらに、少量の

ポリオール及び／又はポリカルボン酸を用い、線状ポリエステルに分岐鎖構造を導入してもよい。

【0042】芳香族ポリエステル系樹脂が前記活性原子を所定の濃度で有しない場合、活性原子を有する変性化合物で変性した変性ポリエステル系樹脂（例えば、アミノ基及びオキシアルキレン基から選択された少なくとも一種を有する芳香族ポリエステル系樹脂）を用いてもよい。活性原子、特に、活性水素原子を有する化合物としては、ポリアミン類（脂肪族ジアミン類、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ブロビレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタンなどの炭素数2~10程度の直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミンなど；脂環族ジアミン類、例えば、イソホロジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンなど；芳香族ジアミン類、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなど）、ポリオール類（例えば、（ポリ）オキシエチレングリコール、（ポリ）オキシトリメチレングリコール、（ポリ）オキシプロビレングリコール、（ポリ）オキシテトラメチレングリコールなどの（ポリ）オキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール類など）などが例示できる。変性は、例えば、ポリエステル樹脂と変性化合物とを加熱混合し、アミド化、エステル化又はエステル交換反応を利用して行うことができる。ポリエステル系樹脂の変性の程度は、前記化合物中の活性水素原子の量に応じて、ポリエステル系樹脂の官能基（ヒドロキシル基又はカルボキシル基）1モルに対して、例えば、変性化合物0.1~2モル、好ましくは0.2~1.5モル、さらに好ましくは0.3~1モル程度であってもよい。エステル交換反応に用いる場合、（ポリ）オキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール類の使用量は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して1~50重量部程度、好ましくは5~30重量部程度であってもよい。

【0043】ポリエステル系樹脂では、通常、（ポリ）オキシアルキレン単位の酸素原子に隣接するメチレン基の水素原子が活性水素原子を構成し、変性ポリエステル系樹脂では、通常、末端アミノ基の水素原子や、末端アミノ基に対して $\alpha$ -位の炭素原子に結合する水素原子、アミド結合の-NH-基に隣接する炭素原子に結合する水素原子（メチレン基の水素原子やメチリジン基の水素原子など）、特に末端アミノ基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0044】（3）ポリ（チオ）エーテル系樹脂

ポリエーテル系樹脂には、ポリオキシアルキレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリスルフィド系樹脂（ポリチオエーテル系樹脂）が含まれる。ポリオキシアルキレン系樹脂としては、ポリオキシメチレングリ

コール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシブロビレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロビレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリオキシC<sub>1-11</sub>アルキレングリコールなどが含まれる。好ましいポリエーテル系樹脂には、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、及びポリスルフィド系樹脂が含まれる。

【0045】(3a) ポリアセタール系樹脂

ポリアセタール系樹脂は、ホモポリマー(ホルムアルデヒドの単独重合体)であってもよい、コポリマー(トリオキサンと、エチレンオキサイド及び/又は1,3-ジオキソランとの共重合体など)であってもよい。また、ポリアセタール系樹脂の末端は封鎖され安定化されてもよい。ポリアセタール系樹脂では、例えば、オキシメチレン単位の水素原子、末端を封鎖したアルコキシ基(特にメトキシ基)の水素原子、特にオキシメチレン単位の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0046】(3b) ポリフェニレンエーテル系樹脂

ポリフェニレンエーテル系樹脂には、2,6-ジメチルフェニレンオキサイドを主成分とする種々の樹脂、例えば、2,6-ジメチルフェニレンオキサイドとフェノール類との共重合体、スチレン系樹脂をブレンド又はグラフトした変性樹脂などが含まれる。ポリフェニレンエーテル系樹脂では、例えば、ベンゼン環に結合するメチル基の水素原子が活性水素原子を構成する。

【0047】(3c) ポリスルフィド系樹脂(ポリチオエーテル系樹脂)

ポリスルフィド系樹脂は、ポリマー鎖中にチオ基(-S-)を有する樹脂であれば特に限定されない。このような樹脂としては、例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリジスルフィド樹脂、ポリビフェニレンスルフィド樹脂、ポリケトンスルフィド樹脂、ポリチオエーテルスルホン樹脂などが例示できる。また、ポリスルフィド系樹脂は、ポリ(アミノフェニレンスルフィド)のようにアミノ基などの置換基を有していてもよい。好ましいポリスルフィド系樹脂はポリフェニレンスルフィド樹脂である。ポリスルフィド系樹脂では、主鎖中のチオ基が活性硫黄原子を構成する。例えば、ポリフェニレンスルフィド樹脂について、一分子中の活性硫黄原子の平均数Nは、モデル基本単位C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>に基づいて計算でき、N=2である。

【0048】(4) ポリオレフィン系樹脂

ポリオレフィン系樹脂には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ(メチルベンテン-1)などのオレフィンの単独又は共重合体、オレフィンと共重合性单量体との共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)が挙げられる。これらのポリオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用でき

る。

【0049】好ましいポリオレフィン系樹脂には、プロピレン含量が50重量%以上(特に75~100重量%)のポリプロピレン系樹脂、例えば、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン共重合体などが含まれる。また、ポリオレフィン系樹脂は結晶性であるのが好ましい。

【0050】ポリオレフィン系樹脂では、例えば、ポリオレフィンの主鎖を構成するメチレン基の水素原子、前記主鎖から分岐するメチル基の水素原子などが活性水素原子を構成する。

【0051】(5) ポリウレタン系樹脂

ポリウレタン系樹脂は、ジイソシアネート類とポリオール類と必要により鎖伸長剤との反応により得ることができる。ジイソシアネート類としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪族ジイソシアネート類などが例示できる。ジイソシアネート類として、アルキル基(例えば、メチル基)が主鎖又は環に置換した化合物を使用してもよい。

【0052】ジオール類としては、ポリエステルジオール(アジビン酸などのC<sub>4-11</sub>脂肪族ジカルボン酸成分、30エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオベンチルグリコールなどのC<sub>2-11</sub>脂肪族ジオール成分、ε-カプロラクトンなどのC<sub>4-11</sub>ラクトン成分などから得られるポリエステルジオールなど)、ポリエーテルジオール(ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノールA-アルキレンオキサイド付加体など)、ポリエステルエーテルジオール(ジオール成分の一部として上記ポリエーテルジオールを用いたポリエステルジオール)などが利用できる。

【0053】さらに、鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオールの他、ジアミン類も使用できる。ジアミン類としては、脂肪族ジアミン類、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ベンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタンなどの炭素数2~10程度の直鎖又は分岐鎖状アルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチ

レンペントミン、ジブロビレントリアミンなどの直鎖又は分岐鎖状ポリアルキレンポリアミンなど；脂環族ジアミン類、例えば、イソホロジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなど；芳香族ジアミン類、例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどが例示できる。

【0054】ポリウレタン系樹脂では、例えば、ジイソシアネート類の主鎖又は環に結合するアルキル基の水素原子(特に、ベンジル位の水素原子)、ポリオール類やポリオキシアルキレングリコールのアルキレン基の水素原子、鎖伸長剤のアミノ基の水素原子などが活性水素原子を構成する。

【0055】(7) 熱可塑性エラストマー

熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー(ポリアミドを硬質相とし、脂肪族ポリエーテルを軟質相とする共重合体)、ポリエステル系エラストマー(ポリアルキレンアリレートを硬質相とし、脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエスチルを軟質相とする共重合体)、ポリウレタン系エラストマー(短鎖グリコールのポリウレタンを硬質相とし、脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエスチルを軟質相とする共重合体、例えば、ポリエステルウレタンエラストマー、ポリエーテルウレタンエラストマーなど)、ポリスチレン系エラストマー(ポリスチレンブロックを硬質相とし、ジエン重合体ブロック又はその水素添加ブロックを軟質相とするブロック共重合体)、ポリオレフィン系エラストマー(ポリスチレン又はポリプロピレンを硬質相とし、エチレン-プロピレンゴムやエチレン-プロピレン-ジエンゴムを軟質相とするエラストマー、結晶化度の異なる硬質相と軟質相とで構成されたオレフィン系エラストマーなど)、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどが含まれる。脂肪族ポリエーテルとしては、ポリエスチル系樹脂およびポリウレタン系樹脂の項で述べた(ポリ)オキシC<sub>2-4</sub>アルキレングリコール類(特にポリオキシエチレングリコール)などが使用でき、脂肪族ポリエスチルとしては、ポリウレタン系樹脂の項で述べたポリエスチルジオールなどが使用できる。これらの熱可塑性エラストマーは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0056】熱可塑性エラストマーがブロック共重合体であるとき、ブロック構造は特に制限されず、トリブロック構造、マルチブロック構造、星形ブロック構造などであってもよい。

【0057】好ましい熱可塑性エラストマーには、ポリアミド系エラストマー、ポリエスチル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマーが含まれる。

【0058】熱可塑性エラストマーでは、例えば、軟質相を構成するオキシアルキレン単位の水素原子が活性水

素原子を構成してもよい。

【0059】(8) その他の熱可塑性樹脂(変性樹脂)  
本発明は、前記活性原子を所定の濃度で含有する種々の熱可塑性樹脂とゴムとの接合に利用できる。そのため、熱可塑性樹脂が前記活性原子を所定の濃度で含有しない場合には、前記活性原子(又はアミノ基、オキシアルキレン基、メルカブト基など)を導入した変性樹脂として使用すればよい。このような熱可塑性樹脂(活性原子を所定の濃度で有しない樹脂)としては、例えば、ビニル重合系樹脂[(メタ)アクリル系樹脂(ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体(MS樹脂)など)、スチレン系樹脂(ポリスチレン；AS樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体などのスチレン共重合体；HIPS, ABS樹脂などのスチレン系グラフト共重合体など)、ハロゲン含有单量体の単独又は共重合体(ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン共重合体など)、ビニル系樹脂(ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど)]、縮合系樹脂[ポリカーボネート(ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など)、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリアリレート系樹脂など]が例示できる。

【0060】前記ビニル重合系樹脂では、例えば、ビニル单量体と(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基又は酸無水物基含有单量体との共重合により、ビニル重合系樹脂にカルボキシル基又は酸無水物基を導入し、必要によりチオニルクロライドと反応させて酸クロライド基を生成させ、アンモニア、モノ置換アミン類(モノアルキルアミン、モノアリールアミンなど)や前記例示のジアミン類と反応させてアミノ基を導入することにより変性樹脂を生成させてもよい。さらに、(ポリ)オキシアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレートや(ポリ)オキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレートを前記ビニル单量体と共に重合したり、ビニル重合系樹脂にグラフト重合することにより、活性水素原子を導入して変性してもよい。

【0061】さらに、ビニル重合系樹脂だけでなく縮合系樹脂でも、カルボキシル基又は酸無水物基含有单量体を樹脂にグラフト重合させて、樹脂にカルボキシル基又は酸無水物基を導入し、前記と同様にして、必要によりチオニルクロライドと反応させて酸クロライド基を生成させ、アンモニア、モノ置換アミン類や前記例示のジアミン類と反応させてアミノ基を導入して変性してもよい。

【0062】(他の成分)前記樹脂部材は、前記活性原子を所定の濃度で含有する熱可塑性樹脂で構成すればよく、前記熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂との樹脂組成物で構成してもよい。他の熱可塑性樹脂には、前記変性樹脂(8)に対応する未変性熱可塑性樹脂、例えば、ス

チレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ハロゲン含有单量体の単独又は共重合体(フッ素樹脂など)、ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、液晶性ポリエスチル樹脂などが含まれる。

【0063】活性原子を有する熱可塑性樹脂の割合は、樹脂成分全体に対して、30~100重量%、好ましくは50~100重量%、さらに好ましくは80~100重量%程度である。

【0064】樹脂部材を形成するための樹脂組成物は、種々の添加剤、例えば、フィラー又は補強剤、安定剤(紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤)、着色剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤などを含んでいてよい。

#### 【0065】[ゴム部材]

(ゴム)ゴム部材は、ラジカル発生剤とゴムとを含有するゴム組成物を成形(加硫)することにより得られる。前記ゴムは、[樹脂部材]の項に示された前記熱可塑性樹脂と反応可能である限り特に制限されず、種々のゴムが使用できる。特に本発明では、熱可塑性樹脂がラジカル発生剤により活性化可能であるため、ゴムとしては、幅広い範囲から選択できる。

【0066】ゴムとしては、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、ウレタン系ゴム、エビクロロヒドリンゴム(エビクロロヒドリン単独重合体CO、エビクロロヒドリンとエチレンオキサイドとの共重合体EO、アリルグリシジルエーテルをさらに共重合させた共重合体など)、クロロスルホン化ポリエチレン、プロビレンオキシドゴム(GPO)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EAM)、ポリノルボルネンゴム、及びこれらの変性ゴム(酸変性ゴムなど)などが例示できる。これらのゴムは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのゴムのうち、通常、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、フッ素ゴム、ウレタン系ゴムなどが実用的な観点から広く使用される。

【0067】ジエン系ゴムには、例えば、天然ゴム(NR)、イソブレンゴム(IR)、イソブチレンイソブレンゴム(ブチルゴム)(IIR)、ブタジエンゴム(BR)、クロロブレンゴム(CR)などのジエン系单量体の重合体;例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム(ニトリルゴム)(NBR)、ニトリルクロロブレンゴム(NCR)、ニトリルイソブレンゴム(NIR)などのアクリロニトリル-ジエン共重合ゴム;スチレンブタジエンゴム(SBR、例えば、スチレンとブタジエンとのランダム共重合体、スチレンブロックとブタジエンブロックとで構成されたSBRブロック共重合体など)、スチレンクロロブレンゴム(SCR)、スチレンイソブレンゴム(SIR)などのスチレン-ジエン共重合ゴムな

どが含まれる。ジエン系ゴムには、水添ゴム、例えば、水素添加ニトリルゴム(HNBR)なども含まれる。

【0068】オレフィン系ゴムとしては、例えば、エチレンプロピレンゴム(EPM)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDMなど)、ポリオクテニレンゴムなどが例示できる。

【0069】アクリル系ゴムには、アクリル酸アルキルエステルを主成分とするゴム、例えば、アクリル酸アルキルエステルと塩素含有架橋性单量体との共重合体AC

10 M、アクリル酸アルキルエステルとアクリロニトリルとの共重合体ANM、アクリル酸アルキルエステルとカルボキシル基及び/又はエポキシ基含有单量体との共重合体、エチレンアクリルゴムなどが例示できる。

【0070】フッ素ゴムとしては、フッ素含有单量体を用いたゴム、例えば、フッ化ビニリデンとバーフルオロプロベンと必要により四フッ化エチレンとの共重合体FKM、四フッ化エチレンとプロビレンとの共重合体、四フッ化エチレンとバーフルオロメチルビニルエーテルとの共重合体FFKMなどが例示できる。

20 【0071】ウレタンゴム(U)としては、例えば、ポリエステル型ウレタンエラストマー、ポリエーテル型ウレタンエラストマーなどが含まれる。

【0072】変性ゴムとしては、酸変性ゴム、例えば、カルボキシル化スチレンブタジエンゴム(X-SBR)、カルボキシル化ニトリルゴム(X-NBR)、カルボキシル化エチレンプロピレンゴム(X-EP(D)M)などのカルボキシル基又は酸無水物基を有するゴムが含まれる。

【0073】(ラジカル発生剤)本発明では、ラジカル発生剤は、前記ゴムを加硫(又は架橋)するだけでなく、前記熱可塑性樹脂に作用して(例えば、熱可塑性樹脂の活性水素原子を引き抜き、ラジカル化などにより活性化して)、熱可塑性樹脂と加硫ゴムとを架橋反応により直接接合させる。ラジカル発生剤としては、前記熱可塑性樹脂やゴムの種類に応じて、種々のラジカル発生剤が使用でき、例えば、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄を除く硫含有有機化合物などから選択できる。なお、硫黄は、イオン的な反応を引き起こし、ラジカルの発生効率がかなり低いだけでなく、発生したラジカルをトラップするため、ラジカル発生剤には含まれない。前記ラジカル発生剤は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0074】有機過酸化物としては、過酸化ジアシル類(ラウロイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、4-クロロベンゾイルバーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルバーオキサイドなど)、過酸化ジアルキル類(ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)2,5-ジメチルヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)2,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジ(t-ブチルペ

ルオキシ) - 2, 5-ジメチルヘキセン-3, 1, 3-ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、ジクミルペルオキシドなど)、過酸化アルキル類 (t-ブチルヒドロバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロバーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキサイドなど)、アルキリデンペルオキシド類 (エチルメチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなど)、過酸エステル類 (過酢酸t-ブチル、過ビバリン酸t-ブチルなど)などが挙げられる。

【0075】アゾ化合物には、アゾイソブチロニトリルなどが含まれる。硫黄含有有機化合物としては、チウラム類 (テトラメチルチウラムモノスルフィド (TMT M)、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMT D)、テトラエチルチウラムジスルフィド (TET D)、テトラブチルチウラムジスルフィド (TBT D)、ジベンタメチレンチウラムテトラスルフィド (DPTT)など)、ジチオカルバミン酸塩類 (ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸などのジC<sub>1-4</sub>アルキルジチオカルバミン酸と、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、亜鉛、セレン又はテルルとの塩など)、チアゾール類 (2-メルカブトベンゾチアゾール、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなど)などが含まれる。

【0076】樹脂部材とゴム部材との接合において光照射可能であれば、ラジカル発生剤として光重合開始剤も利用できる。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン又はその誘導体 (3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4-ジメトキシベンゾフェノンなど)、アルキルフェニルケトン又はその誘導体 (アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モルホリノフェニル)-1-ブタノンなど)、アントラキノン又はその誘導体 (2-メチルアントラキノンなど)、チオキサントン又はその誘導体 (2-クロロチオキサントン、アルキルチオキサントンなど)、ベンゾインエーテル又はその誘導体 (ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルなど)、ホスフィンオキシド又はその誘導体などが例示できる。さらに、ラジカル発生剤には、過硫酸塩 (過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど)も含まれる。

【0077】これらの化合物のうち好ましいラジカル発生剤は有機過酸化物である。

【0078】ラジカル発生剤の割合は、未加硫ゴム100重量部に対して、例えば、0.5~1.5重量部程度の範囲から選択でき、通常、1~10重量部程度、好まし

くは1~8重量部 (例えば、2~7重量部) 程度である。

【0079】(加硫活性剤) 本発明では、ラジカル発生剤による接着の効率を高めるため、ラジカル発生剤と共に加硫活性剤 (硬化剤などと称する場合もある) を用いてよい。加硫活性剤は、ゴムの加硫を促進するのみならず、ゴム分子と樹脂分子との架橋を促進し、ゴム部材と樹脂部材の接合をより容易にする。例えば、熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル系樹脂であるとき、ラジカル発生剤と加硫活性剤とを組み合わせて用いると、樹脂部材と加硫ゴム部材との間で架橋反応が進行し、両者を確実かつ強固に結合できる。なお、加硫活性剤は、ゴムの加硫促進とゴムと樹脂との間の架橋形成に必要な量が存在すればよく、必要以上の添加はゴムの物性の低下を招く場合があるので、適正な添加量は適当に選択できる。

【0080】前記加硫活性剤としては、炭素-炭素二重結合 (重合性不飽和結合) を有する有機化合物 (例えば、ビニル系单量体 (ジビニルベンゼンなど)、アリル系单量体 (ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリル (イソ)シアヌレートなど)、(メタ)アクリル系单量体など)、マレイミド系化合物などが挙げられる。これらの加硫活性剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。加硫活性剤としては、通常、2以上の複数の重合性不飽和結合を有する多官能性の加硫活性剤が使用される。

【0081】(メタ)アクリル系单量体としては、例えば、二官能性 (メタ)アクリレート類 [エチレングリコールジ (メタ)アクリレート、ブロビレングリコールジ (メタ)アクリレート、1, 4-ブantanジオールジ (メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ (メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ (メタ)アクリレートなどのC<sub>2-10</sub>アルキレングリコールジ (メタ)アクリレート; ジエチレングリコールジ (メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ)アクリレート、ジブロビレングリコールジ (メタ)アクリレート、トリブロビレングリコールジ (メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ)アクリレートなどのポリC<sub>2-10</sub>アルキレングリコールジ (メタ)アクリレート、グリセリンジ (メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールジ (メタ)アクリレート、ビスフェノールAのC<sub>1-4</sub>アルキレンオキサイド付加体のジ (メタ)アクリレートなど]、三官能性又は多官能性 (メタ)アクリレート類 [グリセリントリ (メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリ (メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルトリ (メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルテ

トラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなど]などが例示できる。

【0082】複数のマレイミド基を有するマレイミド化合物は、ポリアミンと無水マレイン酸との反応により得ることができる。マレイミド系化合物には、例えば、芳香族ビスマレイミド(  $N, N'$  -1, 3-フェニレンジマレイミド、  $N, N'$  -1, 4-フェニレンジマレイミド、  $N, N'$  -3-メチル-1, 4-フェニレンジマレイミド、4, 4'-ビス(  $N, N'$  -マレイミド)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(  $N, N'$  -マレイミド)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(  $N, N'$  -マレイミド)ジフェニルエーテルなど)、脂肪族ビスマレイミド(  $N, N'$  -1, 2-エチレンビスマレイミド、  $N, N'$  -1, 3-プロピレンビスマレイミド、  $N, N'$  -1, 4-テトラメチレンビスマレイミドなど)などが例示できる。

【0083】好ましい加硫活性剤は、一分子中に複数(例えば、2~6個、特に3~6個程度)の炭素-炭素二重結合(重合性不飽和結合)を有する化合物、例えば、トリアリル(イソ)シアヌレート、二官能乃至多官能性(メタ)アクリレート(特に三官能性又は多官能性(メタ)アクリレート)、芳香族マレイミド化合物などが含まれる。

【0084】本発明において加硫活性剤の添加は必須ではない。例えば、熱可塑性樹脂を構成する分子の有する活性原子の数や使用するゴム材料の種類によっては、加硫活性剤が存在しなくとも両部材の接合は可能である。しかし、多くの場合、ゴム部材と樹脂部材とを確実に接合するため、加硫活性剤を添加する方が有利である。加硫活性剤は、未加硫ゴム(又は未加硫ゴム組成物)及び熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)のうち少なくともいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。加硫活性剤は、通常、未加硫ゴムに添加する場合が多い。加硫活性剤の使用量は、使用する加硫活性剤の種類や、添加する成分の種類(未加硫ゴム及び/又は熱可塑性樹脂)によって異なるが、通常、熱可塑性樹脂とゴムとの接着を促進可能な量、例えば、ゴム及び樹脂から選択された少なくとも一種の成分100重量部に対して、加硫活性剤0.1~10重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、さらに好ましくは0.1~3重量部程度の範囲から選択できる。例えば、加硫活性剤が多価アルコールのメタクリル酸エステルである場合、加硫活性剤の添加量は、ゴム及び樹脂から選択された少なくとも一種の成分100重量部に対して0.1~10重量部程度、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部、実用的には0.1~1.9重量部(例えば0.5重量部や1.0重量部)である。また、ゴムと樹脂の双方に添加する場合、樹脂に対する添加量は少量であってもよく、樹脂100重量部に対し

て、加硫活性剤0.1~7重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、さらに好ましくは0.1~3重量部程度であってもよい。

【0085】加硫活性剤は、種類にもよるが、過剰に添加すると、ゴム部材又は樹脂部材の物性に大きな影響を及ぼす場合がある。例えば、ゴム成分への添加にあっては、加硫ゴムの硬度が設計値よりはるかに高くなったり、ゴム部材の長期的な物性値、例えば、耐候性が大幅に低下するなどの障害が発生する。また、樹脂成分への添加にあっては、樹脂部材の形成に伴ってゲルなどが発生し、適切な成形が困難となったり、樹脂部材の機械強度が低下する。さらには、添加された加硫活性剤が樹脂部材から漏出(マイグレート)する場合がある。

【0086】従って、加硫活性剤の添加は、ゴム成分への添加であっても、樹脂成分への添加であっても、被添加材(ゴム又は樹脂)100重量部に対して10重量部を超えることは好ましくなく、5重量部以上の添加は注意を要し、事前に被添加材への影響を検討する必要がある。被添加材への影響に特段の配慮をすることなく、ゴム部材と樹脂部材との十分な接合強度を得るには、加硫活性剤の添加量は、被添加材がゴムの場合、ゴム100重量部に対して、2重量部以下、例えば、0.1~1.9重量部(例えば、0.5~1.9重量部)程度であり、被添加材が樹脂の場合、樹脂100重量部に対して、5重量部以下、例えば、0.1~5重量部(例えば、3~5重量部)程度である。

【0087】なお、加硫活性剤をゴムに添加する場合、ラジカル発生剤と加硫活性剤との割合は、例えば、前者/後者=0.3/1~20/1(例えば、0.5/1~20/1)(重量比)程度、好ましくは0.4/1~1.5/1(重量比)程度、さらに好ましくは0.5/1~1.0/1(例えば、2/1~1.0/1)(重量比)程度であってもよい。

【0088】なお、後述するように、加硫活性剤は、必ずしもゴム組成物及び/又は樹脂組成物に配合する必要はなく、ゴム部材及び/又は樹脂部材の接合面に塗布してもよい。

【0089】(加硫助剤)本発明では、接着の効率を高めるため、さらに加硫助剤を用いてもよい。ゴムや樹脂の種類によっては、加硫助剤を添加することにより、ゴム部材と樹脂部材の接合をより強固にできる。加硫助剤は、未加硫ゴム(又は未加硫ゴム組成物)及び熱可塑性樹脂(又は樹脂組成物)のうち少なくともいずれか一方の成分に添加すればよく、双方の成分に添加してもよい。通常、加硫助剤は、熱可塑性樹脂に添加する場合が多い。

【0090】加硫助剤は、樹脂やゴムの種類に応じて選択でき、例えば、前記(1)~(8)の項に記載の熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えば、前記ポリアミド系樹脂のオリゴマー、前記ポリエステル系樹脂のオリゴマーな

どの数平均分子量100～1000程度のオリゴマーなど)、ポリアミン類(例えば、前記(2)ポリエステル系樹脂の項に記載のポリアミン類など)、ポリオール類(例えば、前記(2)ポリエステル系樹脂の項に記載のポリオール類など)、多価カルボン酸又はその酸無水物、複数のアルデヒド基を有する化合物、エポキシ化合物、窒素含有樹脂(アミノ樹脂など)、メチロール基又はアルコキシメチル基を有する化合物、ポリイソシアネートなどが例示できる。これらの加硫助剤は、単独で又は2種以上を組合せて使用してもよい。

【0091】好ましい加硫助剤は、前記式(1)で表される活性原子のうち、活性水素原子を一分子中に平均2個以上有する化合物、例えば、前記(1)～(8)の項に記載の熱可塑性樹脂のオリゴマー(例えば、前記ポリアミド系樹脂のオリゴマー、前記ポリエステル系樹脂のオリゴマーなど)、前記ポリアミン類などが例示できる。

【0092】加硫助剤の割合は、例えば、ゴム及び/又は樹脂100重量部に対し、0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部程度である。

【0093】(他の添加剤)前記ゴム組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、フィラー、可塑剤又は軟化剤、共加硫剤(酸化亜鉛などの金属酸化物など)、老化防止剤(熱老化防止剤、オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤など)、粘着付与剤、加工助剤、滑剤(ステアリン酸、ステアリン酸金属塩、ワックスなど)、着色剤、発泡剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤などを配合してもよい。

【0094】前記フィラー(又は補強剤)には、例えば、粉粒状フィラー又は補強剤(マイカ、クレー、タルク、ケイ酸類、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カーボンブラック、フェライトなど)、繊維状フィラー又は補強剤(レーヨン、ナイロン、ピニロン、アラミドなどの有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維などの無機繊維)などが含まれる。

【0095】可塑剤としては、ゴム組成物に可塑性を付与可能である限り特に制限されず、慣用の軟化剤(リノール酸、オレイン酸、ひまし油、バーム油などの植物油；バラフィン、プロセスオイル、エキステンダーなどの鉱物油など)、可塑剤(フタル酸エステル、脂肪族ジカルボン酸エステル、硫黄含有可塑剤、ポリエステル系高分子可塑剤など)などが使用できる。

【0096】フィラーの含有量は、ゴム100重量部に対して、例えば、0～300重量部程度、好ましくは0～200重量部程度、さらに好ましくは0～100重量部程度であってもよい。可塑剤又は軟化剤の含有量は、ゴム100重量部に対して、例えば、0～200重量部程度、好ましくは0～150重量部程度、さらに好ましくは0～120重量部程度であってもよい。また、共加

硫剤、老化防止剤、加工剤又は滑剤、着色剤などの含有量は、有効量であればよく、例えば、共加硫剤の含有量は、ゴム100重量部に対して、0～20重量部程度、好ましくは0.5～1.5重量部程度、さらに好ましくは1～10重量部程度であってもよい。

【0097】本発明では、活性原子を所定の濃度で含む熱可塑性樹脂とゴムとを組み合わせるので、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と加硫ゴムで構成されたゴム部材とを幅広い組合せで接合でき、更に必要に応じて加硫活性剤を共存させることにより、その接合をより確実かつ強固にことができる。そのため、熱可塑性樹脂とゴムとの組合せは特に限定されず、例えば、次のような組合せ(a)～(h)が例示できる。

【0098】(a) ポリアミド系樹脂と、ラジカル発生剤を含み、かつカルボキシル基又は酸無水物基で変性されていない未加硫ゴムとの組合せ

(b) ポリアミド系樹脂と、ラジカル発生剤及び二官能以上の多官能性の加硫活性剤(例えば、三官能性又はそれ以上の多官能性加硫活性剤)を含み、かつアルコキシラン化合物を含まない未加硫ゴムとの組合せ  
すなわち、本発明では、ポリアミド系樹脂のアミノ基とゴムのカルボキシル基又は酸無水物基との反応を利用する事なく、未加硫ゴムとして未変性ゴム(例えば、カルボキシル基/酸無水物基により変性されていないゴム)が使用できる。そのため、ポリアミド系樹脂(例えば、脂肪族ポリアミド系樹脂)とゴムとの適用範囲を大きく拡大できる。

【0099】(c) アミノ基及びオキシアルキレン基を有する芳香族ポリエステル系樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

(d) ポリアセタール系樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

(e) ポリフェニレンエーテル系樹脂と、ラジカル発生剤及び加硫活性剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

(f) ポリスルフィド系樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

(g) ポリプロピレン系樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

(h) ポリウレタン系樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとの組合せ

このような組合せにおいて、ラジカル発生剤としては有機過酸化物が好ましく、加硫活性剤としては、二官能又は多官能性加硫活性剤(特に三官能性又は多官能性(メタ)アクリレートなど)が好ましい。

【0100】【複合体の製造方法】本発明では、前記熱可塑性樹脂とラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとを組み合わせて用いることにより、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と加硫ゴムで構成されたゴム部材とが接合した

複合体を製造する。この複合体は、成形樹脂材と成形ゴム材とを接触させて成形するとともに前記成形ゴム材を加硫又は架橋することにより製造できる。

【0101】なお、前記成形樹脂材は、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物であってもよく、予め成形された樹脂部材（又は樹脂成形体）などであってもよい。また、前記成形ゴム材は、前記成形樹脂材との接触面においてラジカル発生剤が活性であって、少なくとも未加硫のゴムを含有していれば特に限定されず、未加硫のゴム組成物であってもよく、一部が加硫又は架橋されたゴム予備成形体などであってもよい。

【0102】すなわち、熱可塑性樹脂で構成された樹脂組成物（好ましくは、少なくとも前記加硫活性剤を含む樹脂組成物）と、未加硫ゴムとラジカル発生剤とで構成された未加硫ゴム組成物（好ましくは、さらに少なくとも前記加硫活性剤を含む未加硫ゴム組成物）とを接触させて成形するとともに前記未加硫ゴム組成物を加硫又は架橋させ、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造してもよい。

【0103】また、ラジカル発生剤が失活せず活性である限り、樹脂部材（又は樹脂成形体）及びゴム部材（ゴム成形体）のうち少なくとも一方の部材は予め成形されていてもよい。例えば、（1）熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材に未加硫ゴム組成物を接触させ、未加硫ゴム組成物を成形するとともに加硫又は架橋させることにより、複合体を製造してもよく、（2）ゴム組成物が予備加硫又は架橋して成形されたゴム予備成形体に、前記樹脂組成物を接触させ、樹脂組成物を成形することにより複合体を製造してもよく、（3）熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材に、ゴム組成物が加硫又は架橋して成形されたゴム予備成形体を接触させることにより複合体を製造してもよい。なお、前記ゴム予備成形体は、ラジカル発生剤が少なくとも成形樹脂材との接触面において活性であればよく、ラジカル発生剤が残存したゴム予備成形体などであってもよい。

【0104】より具体的には、本発明の方法には、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とをそれぞれ成形しながら、成形過程で樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とを接触又は合流させて、樹脂部材と加硫ゴム部材とを接合又は接着する方法（一段階法）、予め成形された樹脂部材と未加硫ゴム組成物とを接触させ、未加硫ゴム組成物を成形しながら加硫又は架橋させて、樹脂部材と加硫ゴム部材とを接合又は接着する方法（二段階法）、予め成形された樹脂部材と、未加硫ゴム組成物を途中まで成形（一部加硫又は架橋）したゴム予備成形体とを接触させ、ゴム予備成形体をさらに加硫又は架橋させて、樹脂部材と加硫ゴム部材とを接合又は接着する方法（三段階法）などが含まれる。

【0105】好ましい方法には、一段階法および二段階法（特に、二段階法）が含まれる。一段階法では、例え

ば、慣用の多色成形機（多色射出成形機、多層押出機など）を利用し、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とをそれぞれ溶融混練しつつ所定形状の成形型に射出又は押出成形し、未加硫ゴムを成形過程又は成形後に加硫又は架橋することにより複合成形体を得ることができる。なお、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物との接触界面領域では、樹脂組成物と未加硫ゴム組成物とが混在していてもよい。

【0106】また、二段階法において、樹脂部材の成形には、慣用の成形機（射出成形機、押出成形機、熱プレス成形機など）が使用でき、ゴム部材の成形には、慣用の成形機（射出成形機、プレス成形機、トランスマッパー成形機、押出成形機など）が使用できる。例えば、複合体の形状に対応する型（又はキャビティ）に樹脂部材を収容し、この樹脂部材に対して未加硫ゴム組成物を射出又は押出し、未加硫ゴム組成物を加硫又は架橋することにより、加硫ゴム部材と樹脂部材とを接着してもよい。また、複合体が二次元的な拡張性を有する板状又はシート状部材である場合、前記型（又はキャビティ）を用いることなく、樹脂部材に対して板状又はシート状未加硫ゴム組成物を積層し、加硫又は架橋させることにより複合体を製造してもよい。なお、樹脂部材（又は樹脂組成物）と未加硫ゴム組成物とを接触（密着など）させる場合、未加硫ゴム組成物中の揮発性分やガス成分を除去するため、熱プレス成形や射出成形などを利用して、適宜加圧してもよく、減圧雰囲気下で加圧成形してもよい。

【0107】加硫又は架橋温度は（又はゴム部材と樹脂部材との接合温度）は、例えば、70～250°C、好ましくは100～230°C、さらに好ましくは150～220°C程度の範囲から選択できる。ゴム／樹脂間に作用する圧力は、例えば、0～350 MPa、好ましくは1～150 MPa、さらに好ましくは2～100 MPa程度の範囲から選択できる。

【0108】なお、複合体の製造において、未加硫シリコーンゴム及び熱可塑性樹脂から選択された少なくとも一方の成分が、加硫活性剤（例えば、前記複数の重合性基を有する重合性化合物など）や加硫助剤（例えば、前記ポリアミン類など）を含有していてもよい。通常、加硫助剤は、熱可塑性樹脂に添加する場合が多い。

【0109】また、前記のように、加硫活性剤は、通常、未加硫ゴム組成物（又はゴム部材）及び／又は樹脂組成物に配合されるが、本発明の方法には、前記成形樹脂材と前記成形ゴム材との接触面（又は接合面）に、少なくとも前記加硫活性剤（必要によりさらに前記加硫助剤）を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とが接合した複合体を製造する方法も含まれる。

【0110】さらに、本発明の方法には、熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、加硫ゴム部材との接触面（又は接合面）に、少なくとも加硫活性剤（必要によりさら

に前記加硫助剤)を介在させて加熱成形し、樹脂部材とゴム部材とを接合し、複合体を製造する方法も含まれる。この方法において、加硫ゴム部材は、必ずしもラジカル発生剤(有機過酸化物など)で加硫又は架橋する必要はなく、硫黄系加硫剤で加硫したゴム部材であってもよい。好ましい方法では、前記熱可塑性樹脂の成形部材と前記未加硫ゴム組成物の成形部材との組合せ、すなわち、前記熱可塑性樹脂で構成された樹脂部材と、少なくともラジカル発生剤と未加硫ゴムとで構成された未加硫ゴム組成物からの加硫ゴム部材とを組み合わせてもよい。

【0111】さらに、樹脂部材と加硫ゴム部材との接合面には、塗布などにより、少なくとも加硫活性剤(必要によりさらに前記加硫助剤)を含む塗布剤を介在させればよく、ラジカル発生剤と加硫活性剤(必要によりさらに前記加硫助剤)とで構成されたラジカル活性な塗布剤を介在させてもよい。樹脂部材と加硫ゴム部材との接触面又は接合面での塗布剤の量は、例えば、0.1~10g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは0.5~5g/m<sup>2</sup>程度、特に1~5g/m<sup>2</sup>程度であってもよい。

【0112】前記塗布剤を介在させて樹脂部材と加硫ゴム部材とを加熱(特に加熱加圧)することにより、樹脂部材と加硫ゴム部材とが接合一体化した複合体が得られる。加熱温度及び圧力は、前記加硫又は架橋の温度及び圧力と同様の範囲から選択できる。

【0113】また、樹脂部材の表面を、この樹脂部材を溶解もしくは膨潤させる溶剤で処理(塗布、浸漬などによる処理)した後、前記樹脂部材の処理面と未加硫ゴム組成物とを接合させることも有効である。溶剤としては、樹脂部材の種類に応じて、炭化水素類(ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素)、アルコール類(イソブロパノール、ブタノール、シクロヘキサンオールなどのアルコール、テトラフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソブロパノールなどのハロアルキルアルコール)、フェノール類(フェノール、クレゾールなど)、有機酸類(ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸など)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エーテル類(ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなど)、アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)やこれらの混合溶剤などから適当に選択できる。

【0114】例えば、樹脂がポリアミド樹脂の場合、ゴム部材との接合面に、フェノール類(フェノール、クレゾールなど)、有機酸(ギ酸など)、ケトン類(ヘキサフルオロアセトンなど)、アルコール類(ヘキサフルオロイソブロパノールなど)などを単独で又は通常

の有機溶剤と混合して塗布すればよい。また、例えば、樹脂がポリフェニレンエーテル樹脂の場合は、溶剤もしくは膨潤剤として、炭化水素類(トルエンなど)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサフルオロアセトンなど)、エーテル類(テトラヒドロフランなど)、アミド類(ジメチルホルムアミドなど)、アルコール類(ヘキサフルオロイソブロパノールアルコールなど)などが例示できる。

【0115】なお、前記溶剤で処理した後、洗浄、乾燥などにより溶剤を樹脂部材から除去しても、前記樹脂部材の処理面と未加硫ゴム組成物とを接触させることにより、加硫ゴム部材と樹脂部材とを強固に接合できる。

【0116】このようにして得られた複合体は、加硫によりゴム部材と樹脂部材とが著しく高い強度で接着している。そのため、熱可塑性樹脂の特性とゴムの特性とを有効に発現でき、種々の用途、例えば、自動車用部品(振動吸収ブッシュ、スプリングプレート、ドアロック部材、ラジエターマウントなど)、防振ゴム、バルブ、電気プラグなどの種々の部材として有利に利用できる。

【0117】

【発明の効果】本発明では、特定の軌道相互作用エネルギー係数を有する水素原子又は硫黄原子を所定の濃度で含む熱可塑性樹脂と、ラジカル発生剤を含む未加硫ゴムとを組み合わせるため、接着剤を用いることなく、幅広い組合せにおいて樹脂とゴムとを直接的かつ強固に接着でき、接着強度の高い複合体を得ることができる。

【0118】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例では、以下の樹脂組成物及びゴム組成物を用いた。

【0119】〔樹脂組成物(A)~(J)〕

樹脂組成物A1~A6

熱可塑性樹脂としてポリアミド612(ヘキサメチレンジアミンとドデカジカルボン酸の重結合物)を用い、下記の樹脂組成物(A1~A6)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記基本単位に基づいて行った。

【0120】 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$   
40 樹脂組成物(A1) :

ポリアミド612(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 9/1(モル比))単独

(調製方法) : ヘキサメチレンジアミンとドデカジカルボン酸との塩80重量%水溶液に所定量のヘキサメチレンジアミンを添加し、窒素置換したオートクレーブ中で加圧(17.5kg/cm<sup>2</sup>)下で加熱(220°C)し、窒素ガスと共に系内の水分を4時間要して系外に排出した。その後1時間をして徐々に昇温(275°C)し水分の残渣を系外に排出した後オートクレーブの内圧を常圧に戻し、冷却後、ポリアミド612を得た。得ら

れたポリマーは分子量 (Mn) 約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 9/1 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (A1) とした。

【0121】樹脂組成物 (A2) :

ポリアミド 612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 9/1 (モル比)) 50重量%  
カーボン短纖維 50重量%

(調製方法) : 樹脂組成物 (A1) と同重量のカーボン纖維を 2 軸押出機で混練し樹脂組成物 (A2) とした。

【0122】樹脂組成物 (A3) :

ポリアミド 612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 9/1 (モル比)) 12重量%  
ソフトフェライト 88重量%

(調製方法) : 樹脂組成物 (A1) 100重量部とソフトフェライト 733重量部をニーダーを用いて混練し樹脂組成物 (A3) とした。

【0123】樹脂組成物 (A4) :

ポリアミド 612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 1/1 (モル比)) 単独

(調製方法) : ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の塩 80重量%水溶液を窒素置換したオートクレーブ中で加圧 (17.5 kg/cm<sup>2</sup>) 下で加熱 (220°C) し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 612 を得た。得られたポリマーは、分子量 (Mn) 20000 ~ 25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/1 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (A4) とした。

【0124】樹脂組成物 (A5) :

ポリアミド 612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 3/7 (モル比)) 単独

(調製方法) : 樹脂組成物 (A1) と次の樹脂組成物 (A6) とを 1/3 の重量比で 2 軸押出機を用いて混練した。これを樹脂組成物 (A5) とし単独で用いた。

【0125】樹脂組成物 (A6) :

ポリアミド 612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 1/9 (モル比)) 単独

(調製方法) : ヘキサメチレンジアミンとドデカンジカルボン酸の塩 80重量%水溶液に所定量のドデカンジカルボン酸を添加し、窒素置換したオートクレーブ中で加圧 (17.5 kg/cm<sup>2</sup>) 下に加熱 (220°C) し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 612 を得た。得られたポリマーは、分子量 (Mn) 約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/9 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (A6) とした。

【0126】樹脂組成物 B1 ~ B2

熱可塑性樹脂としてポリアミド 66 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合物) を用い、下記の樹脂組成物を調製した (B1 ~ B2)。なお、MOPAC PM 3 の計算は、下記式に基づいて行った。

【0127】NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C(=O)-OH  
樹脂組成物 (B1) :

ポリアミド 66 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 1/1 (モル比)) 単独

10 (調製方法) : モノマーの組み合わせをヘキサメチレンジアミンとアジピン酸として前記 (A4) と同様の調製方法で分子量 (Mn) 20000 ~ 25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/1 のポリアミド 66 を得、これを単独で樹脂組成物 (B1) とした。

【0128】樹脂組成物 (B2) :

ポリアミド 66 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 1/3 (モル比)) 単独

20 (調製方法) : モノマーの組み合わせをヘキサメチレンジアミンとアジピン酸として前記 (A6) と同様の調製方法で分子量 (Mn) は約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/9 のポリアミド 66 を得た。このポリマーと樹脂組成物 (B1) を 62.5/37.5 の重量比で 2 軸押出機により混練し、樹脂組成物 (B2) とした。

【0129】樹脂組成物 C1 ~ C3

熱可塑性樹脂として、ポリアミド 6 (ε-カプロラクタムの開環重合体) を用い、下記の樹脂組成物 (C1 ~ C3) を調製した。なお、MOPAC PM 3 の計算は、下記式に基づいて行った。

30 【0130】NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-C(=O)-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C(=O)-OH  
樹脂組成物 (C1) :

ポリアミド 6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 1/1 (モル比)) 単独

(調製方法) : ε-カプロラクタムの 80重量%水溶液を、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で 250 ~ 260°C に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間を要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後、冷却し、ポリアミド 6 を得た。得られたポリマーは分子量 (Mn) 約 20000 ~ 25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/1 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (C1) とした。

【0131】樹脂組成物 (C2) :

ポリアミド 6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端 = 1/3 (モル比)) 単独

40 (調製方法) : ε-カプロラクタムの 80重量%水溶液に所定量のヘキサメチレンジアミンを添加し、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で 250 ~ 260°C に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間を要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 612 を得た。得られたポリマーは、分子量 (Mn) 約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/9 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (C2) とした。

50 (調製方法) : ε-カプロラクタムの 80重量%水溶液に所定量のヘキサメチレンジアミンを添加し、少量のリン酸の存在下、窒素置換したオートクレーブ中で 250 ~ 260°C に加熱し、窒素ガスと共に系内の水分を 4 時間を要して系外に排出した。その後 1 時間を要して徐々に昇温 (275°C) し水分の残渣を系外に排除した後オートクレーブの内圧を常圧に戻した。冷却後、ポリアミド 612 を得た。得られたポリマーは、分子量 (Mn) 約 20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率 = 1/9 であった。このポリマーを単独で樹脂組成物 (C3) とした。

昇温(275°C)し、水分の残渣を系外に排除した後、冷却し、ポリアミド6を得た。得られたポリマーは、分子量(Mn)約20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=9/1であった。このポリマーを樹脂組成物(C4)とした。この(C4)と前記樹脂組成物(C1)とを重量比37.5/62.5となるように混練し樹脂組成物(C2)とした。

【0132】樹脂組成物(C3)：

ポリアミド6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4(モル比))単独

(調製方法)：前記(C1)と前記(C4)を重量比5/75となるように混練し樹脂組成物(C3)とした。

【0133】樹脂組成物D1～D3

熱可塑性樹脂として、ポリアミド46(ジアミノブタンとアジピン酸の重総合物)を用い、下記の樹脂組成物(D1～D3)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0134】NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH-C(=O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C(=O)-OH  
樹脂組成物(D1)：

ポリアミド46(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1(モル比))単独

樹脂組成物(D2)：

ポリアミド46(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/3(モル比))単独

樹脂組成物(D3)：

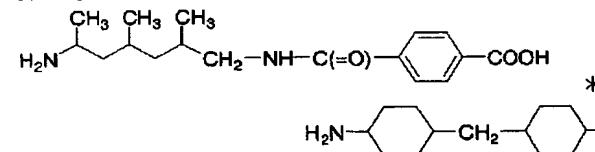
ポリアミド46(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4(モル比))単独

樹脂組成物E1～E3

熱可塑性樹脂として、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとの重総合物(芳香族ポリアミドA5)を用い、下記の樹脂組成物(E1～E3)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0135】

【化1】



【0141】樹脂組成物(F1)：

脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとドデカンジカルボン酸として前記(A4)と同様の調製方法で分子量(Mn)約20000～25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/1のポリマーを得、これを単独で樹脂組成物(F1)とした。

\*【0136】樹脂組成物(E1)：

芳香族ポリアミドA5(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをトリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸として前記(A4)と同様の調製方法で分子量(Mn)約20000～25000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/1のポリマーを得、これを単独で樹脂組成物(E1)とした。

【0137】樹脂組成物(E2)：

芳香族ポリアミドA5(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/3(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをトリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸として前記(A6)と同様の調製方法で分子量(Mn)約20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/9のポリマーを得、このポリマーを樹脂組成物(E4)とした。このポリマー(E4)と樹脂組成物(E1)とを62.5/37.5の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(E2)とした。

【0138】樹脂組成物(E3)：

芳香族ポリアミドA5(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4(モル比))単独

(調製方法)：前記(E1)と前記(E4)を重量比25/75となるように混練し樹脂組成物(E3)とした。

【0139】樹脂組成物F1～F3

熱可塑性樹脂として、ドデカンジカルボン酸とビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとの重総合物(脂環族ポリアミドA6)を用い、下記の樹脂組成物(F1～F3)を調製した。なお、MOPACPM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0140】

【化2】

【0142】樹脂組成物(F2)：

脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/2(モル比))単独

(調製方法)：モノマーの組み合わせをビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとドデカンジカルボン酸として前記(A6)と同様の調製方法で分子量(Mn)約20000、アミン末端とカルボキシル末端の比率=1/9のポリマーを得、これを樹脂組成物(F4)とした。

50 この(F4)と樹脂組成物(F1)を133.4/6

6. 6の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(F2)とした。

【0143】樹脂組成物(F3)：

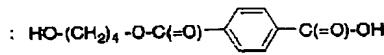
脂環族ポリアミドA6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/3 (モル比)) 単独

(調製方法)：前記(F4)と前記(F1)を62.5/37.5の重量比で2軸押出機により混練し、これを樹脂組成物(F3)とした。

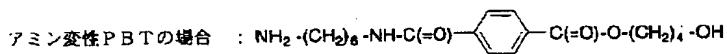
【0144】樹脂組成物G1～G2

\*

PBTの場合



アミン変性PBTの場合



【0146】樹脂組成物(G1)：

PBT (OH末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 単独

(調製方法)：ジメチルテレフタレート14.587kg、1,4-ブタンジオール6.767kg、酢酸カルシウム30g、及び酸化アンチモン60gを窒素ガス導入管と蒸留用側管とを有する重合釜に仕込み、180°Cに過熱し、窒素ガスを少量づつ供給した。メタノールの流出を確認したところで減圧攪拌下で徐々に昇温を開始し、徐々に270°C、真空度100Pa以下にまで導いた。エチレングリコールの留出を確認した後、270°Cで3時間加熱保持した後、取り出して放冷した。得られたポリマーを樹脂組成物(G1)とした。

【0147】樹脂組成物(G2)：

アミン変性PBT (NH<sub>2</sub>末端/OH末端=1/1 (モル比)) 単独

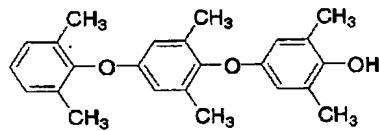
(調製方法)：前記(G1)と(G1)に含まれるカルボキシル基と等モルのメチレンジアミンを230°Cでニーダーを用いて30分間混練し樹脂組成物(G2)とした。

【0148】樹脂組成物H

ポリ(2,5-ジメチルフェニレンエーテル) (デグサAG (株) 製、Vestoran 1900) 単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPAC PM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0149】

【化4】



【0150】樹脂組成物I

ポリプロピレン単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPAC PM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0151】

\*熱可塑性樹脂として、PBT (テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとの重縮合物)、又はアミン変性PBT (前記PBTとヘキサメチレンジアミンとの反応生成物)を用い、下記の樹脂組成物(G1～G2)を調製した。なお、MOPAC PM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0145】

【化3】

CH<sub>3</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)  
樹脂組成物J

ポリアセタール (ポリプラスチックス (株) 製、ジュラコンM90) 単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPAC PM3の計算は、下記式に基づいて行った。

20 【0152】CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>  
樹脂組成物K

ポリフェニレンスルフィド (ポリプラスチックス (株) 製、フォートロンO220A9 (無充填品)) 単独で樹脂組成物を調製した。なお、MOPAC PM3の計算は、下記式に基づいて行った。

【0153】

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>1</sub>

樹脂と加硫活性剤を所定の割合で配合し、樹脂組成物30 (L～N) を調製した。

【0154】樹脂組成物L1～L2

樹脂組成物(L1)：

(i)ポリアミド612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 100重量部

(ii)加硫活性剤 (トリメチロールプロパントリメタアクリレート) 3重量部樹脂組成物(L2)：

(i)ポリアミド612 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/9 (モル比)) 100重量部

(ii)加硫活性剤 (トリメチロールプロパントリメタアクリレート) 3重量部樹脂組成物M1～M2

樹脂組成物(M1)：

(i)ポリアミド6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1 (モル比)) 100重量部

(ii)加硫活性剤 (N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド) 3重量部

樹脂組成物(M2)：

(i)ポリアミド6 (NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/4 (モル比)) 100重量部

(ii)加硫活性剤 (N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド) 3重量部樹脂組成物N1～N2

50

熱可塑性樹脂として、ドデカンジカルボン酸とビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンとの重縮合物(前記脂環族ポリアミドA6)を用い、下記の樹脂組成物(N1～N2)を調製した。

【0155】樹脂組成物(N1)：

(i)脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/1(モル比))100重量部

(ii)加硫活性剤(トリアリルイソシアヌレート)3重量部

樹脂組成物(N2)：

脂環族ポリアミドA6(NH<sub>2</sub>末端/COOH末端=1/2(モル比))100重量部

(ii)加硫活性剤(トリアリルイソシアヌレート)5重量部

樹脂組成物O1～O2

樹脂組成物(O1)：

(i)PBT(OH末端/COOH末端=1/1(モル比))100重量部

(ii)加硫活性剤(トリメチロールプロパントリメタアクリレート)3重量部

樹脂組成物(O2)：

(i)アミン変性PBT(NH<sub>2</sub>末端/OH末端=1/1(モル比))100重量部

(ii)加硫活性剤(トリメチロールプロパントリメタアクリレート)3重量部

[未加硫ゴム組成物(R)]下記成分を所定の割合で配合し、未加硫ゴム組成物(R1～R10)を調製した。

【0156】ゴム組成物R1

(i)ゴム100重量部(エチレンプロピレンジエンゴム(DSM(株)製、ケルタン509×100、ジエン含量8.2重量%)90重量部、ポリオクテニレンゴム(Degussa(株)製、Vestenamer 8012)10重量部)

(ii)フィラー[カーボンブラック(FEF)]1重量部

(iii)ラジカル発生剤[有機過酸化物(ジクミルバーオキサイド)]5重量部

(iv)加硫活性剤0重量部

(v)可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68)100重量部

(vi)酸化亜鉛5重量部

(vii)ステアリン酸1重量部

ゴム組成物R2

(i)ゴム100重量部(エチレンプロピレンジエンゴム(DSM(株)製、ケルタン509×100、ジエン含量8.2重量%)90重量部、ポリオクテニレンゴム(Degussa(株)製、Vestenamer 8012)10重量部)

(ii)フィラー[カーボンブラック(FEF)]1重量部

重量部

(i)ラジカル発生剤[有機過酸化物(ジクミルバーオキサイド)]5重量部

(iv)加硫活性剤(トリメチロールプロパントリメタアクリレート)1重量部

(v)可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68)100重量部

(vi)酸化亜鉛5重量部

(vii)ステアリン酸1重量部

10ゴム組成物R3

(i)ゴム100重量部(エチレンプロピレンジエンゴム(DSM(株)製、ケルタン509×100、ジエン含量8.2重量%)90重量部、ポリオクテニレンゴム(Degussa(株)製、Vestenamer 8012)10重量部)

(ii)フィラー[カーボンブラック(FEF)]1重量部

(iii)ラジカル発生剤[有機過酸化物(ジクミルバーオキサイド)]5重量部

(iv)加硫活性剤(ブタンジオールジメタクリレート)2重量部

(v)可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68)100重量部

(vi)酸化亜鉛5重量部

(vii)ステアリン酸1重量部

ゴム組成物R4

(i)ゴム100重量部(エチレンプロピレンジエンゴム(DSM(株)製、ケルタン509×100、ジエン含量8.2重量%)90重量部、ポリオクテニレンゴム(Degussa(株)製、Vestenamer 8012)10重量部)

(ii)フィラー[カーボンブラック(FEF)]1重量部

(iii)ラジカル発生剤(テトラメチルチウラムジスルフィド)3重量部

(iv)加硫活性剤(トリメチロールプロパントリメタアクリレート)1重量部

(v)可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68)100重量部

(vi)酸化亜鉛5重量部

(vii)ステアリン酸1重量部

ゴム組成物R5

(i)ゴム100重量部(天然ゴム60重量部、エチレンプロピレンジエンゴム(DSM(株)製、ケルタン509×100、ジエン含量8.2重量%)35重量部、ポリオクテニレンゴム(Degussa(株)製、Vestenamer 8012)5重量部)

(ii)フィラー[カーボンブラック(FEF)]1重量部

(iii)ラジカル発生剤[有機過酸化物(ジクミルバ

一オキサイド) ] 5重量部  
 (i v) 加硫活性剤 0重量部  
 (v) 可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68) 100重量部  
 (v i) 酸化亜鉛 5重量部  
 (v i i) ステアリン酸 1重量部  
 ゴム組成物R6  
 (i) ゴム 100重量部(天然ゴム60重量部、エチレンプロピレンジエンゴム(DSM(株)製、ケルタン509×100、ジエン含量8.2重量%)35重量部、ポリオクテニレンゴム(Degussa(株)製、Vestenamer 8012)5重量部)  
 (i i) フィラー[カーボンブラック(FEF)] 1重量部  
 (i i i) ラジカル発生剤[有機過酸化物(ジクミルバーオキサイド)] 5重量部  
 (i v) 加硫活性剤(トリメチロールプロパントリメタアクリレート) 1重量部  
 (v) 可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68) 100重量部  
 (v i) 酸化亜鉛 5重量部  
 (v i i) ステアリン酸 1重量部  
 ゴム組成物R7  
 (i) 水素添加ニトリルゴム(HNBR)(「Zetpol 3110」、日本ゼオン(株)製)100重量部  
 (i i) フィラー[カーボンブラック(N550)] 5重量部  
 (i i i) ラジカル発生剤(1,3-ビス(ト-ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン) 3重量部  
 (i v) 加硫活性剤 0重量部  
 (v) 可塑剤(ジブチルメチレンビスチオグリコレート) 10重量部  
 (v i) 酸化亜鉛 0重量部  
 (v i i) ステアリン酸 0重量部  
 ゴム組成物R8  
 (i) 水素添加ニトリルゴム(HNBR)(「Zetpol 3110」、日本ゼオン(株)製)100重量部  
 (i i) フィラー[カーボンブラック(N550)] 5重量部  
 (i i i) ラジカル発生剤(1,3-ビス(ト-ブチルペルオキシソプロビル)ベンゼン) 3重量部  
 (i v) 加硫活性剤(N,N'-1,3-フェニレンジマレイミド) 4重量部  
 (v) 可塑剤(ジブチルメチレンビスチオグリコレート) 10重量部  
 (v i) 酸化亜鉛 0重量部

40  
 (v i i) ステアリン酸 0重量部  
 ゴム組成物R9  
 (i) フッ素ゴム(FPM)(Dai Ei「G920」、ダイキン工業(株)製)100重量部  
 (i i) フィラー 0重量部  
 (i i i) ラジカル発生剤(ジクミルバーオキサイド)3重量部  
 (i v) 加硫活性剤 0重量部  
 (v) 可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68) 0重量部  
 (v i) 酸化亜鉛 0重量部  
 (v i i) ステアリン酸 0重量部  
 ゴム組成物R10  
 (i) フッ素ゴム(FPM)(Dai Ei「G920」、ダイキン工業(株)製)100重量部  
 (i i) フィラー 0重量部  
 (i i i) ラジカル発生剤(ジクミルバーオキサイド)3重量部  
 (i v) 加硫活性剤(トリアリルイソシアヌレート)  
 20 4重量部  
 (v) 可塑剤(出光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルNM-68) 0重量部  
 (v i) 酸化亜鉛 0重量部  
 (v i i) ステアリン酸 0重量部  
 実施例1~147及び比較例1~77  
 前記樹脂組成物を射出成形し、得られた樹脂部材(平板状、サイズ100mm×100mm×4mm)を成形型内に配置し、成形樹脂部材の表面に対して前記未加硫ゴム組成物を射出成形し、温度180°C、圧力20MPaで20分間加硫又は架橋することにより、複合体を製造した。得られた複合体について、剥離試験により樹脂部材とゴム部材との接着強度を測定し、下記基準に従って評価した。  
 【0157】  
 A: 極めて強固に接着しており、凝集破壊する  
 B: 界面剥離するものの強固に接着している  
 C: 樹脂部材とゴム部材とが界面で容易に剥離する  
 結果を表1に示す。なお、表中、「活性原子の個数」は、MOPAC PM3の計算で得られた熱可塑性樹脂一分子中の活性原子(S≥0.006)の個数を示す。なお、前記計算において、E<sub>0</sub>は、-8eV(ラジカル発生剤が有機過酸化物の場合)、又は-6eV(ラジカル発生剤がテトラメチルチウラムジスルフィドの場合)とした。  
 【0158】  
 【表1】

表1

ゴム組成物R1			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例1	A1	7. 2個	A
実施例2	A2	7. 2個	A
実施例3	A3	7. 2個	A
実施例4	A4	4個	A
実施例5	A5	2. 4個	B
比較例1	A6	0. 8個	C
実施例6	B1	2個	B
比較例2	B2	1個	C
実施例7	C1	7. 2個	A
実施例8	C2	2個	B
比較例3	C3	1. 6個	C
実施例9	D1	4個	B
実施例10	D2	2個	B
比較例4	D3	1. 6個	C
実施例11	E1	5個以上	B
実施例12	E2	4個以上	B
実施例13	E3	3. 8個以上	B
実施例14	F1	3個	A
実施例15	F2	2個	B
比較例5	F3	1. 2個	C
比較例6	G1	0個	C
実施例16	G2	4個	A
実施例17	H	6個以上	B
実施例18	I	9個以上	B
実施例19	J	6個以上	B
実施例20	K	2個以上	B
実施例21	L1	4個	A
比較例7	L2	0. 8個	C
実施例22	M1	7. 2個	A
比較例8	M2	1. 6個	C
実施例23	N1	3個	B
比較例9	O1	0個	C
実施例24	O2	4個	A

[0159]

【表2】

表2

ゴム組成物R2			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例25	A1	7. 2個	A
実施例26	A2	7. 2個	A
実施例27	A3	7. 2個	A
実施例28	A4	4個	A
実施例29	A5	2. 4個	A
比較例10	A6	0. 8個	C
実施例30	B1	2個	A
比較例11	B2	1個	C
実施例31	C1	7. 2個	A
実施例32	C2	2個	A
比較例12	C3	1. 6個	C
実施例33	D1	4個	B
実施例34	D2	2個	B
比較例13	D3	1. 6個	C
実施例35	E1	5個以上	A
実施例36	E2	4個以上	B
実施例37	E3	3. 8個以上	B
実施例38	F1	3個	A
実施例39	F2	2個	A
比較例14	F3	1. 2個	C
比較例15	G1	0個	C
実施例40	G2	4個	A
実施例41	H	6個以上	A
実施例42	I	9個以上	B
実施例43	J	6個以上	B
実施例44	K	2個以上	B
実施例45	L1	4個	A
比較例16	L2	0. 8個	C
実施例46	N1	3個	A
比較例17	N2	1. 2個	C

[0160]

\* \* [表3]

表3

	ゴム組成物R3	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例47	A1	A1	7. 2個	A
実施例48	A2	A2	7. 2個	A
実施例49	A3	A3	7. 2個	A
実施例50	A4	A4	4個	A
実施例51	A5	A5	2. 4個	A
比較例18	A6	A6	0. 8個	C
実施例52	B1	B1	2個	B
比較例19	B2	B2	1個	C
実施例53	C1	C1	7. 2個	A
実施例54	C2	C2	2個	B
比較例20	C3	C3	1. 6個	C
実施例55	D1	D1	4個	B
実施例56	D2	D2	2個	B
比較例21	D3	D3	1. 6個	C
実施例57	E1	E1	5個以上	A
実施例58	E2	E2	4個以上	B
実施例59	E3	E3	3. 8個以上	B
実施例60	F1	F1	3個	A
実施例61	F2	F2	2個	B
比較例22	F3	F3	1. 2個	C
比較例23	G1	G1	0個	C
実施例62	G2	G2	4個	A
実施例63	H	H	6個以上	B
実施例64	I	I	9個以上	B
実施例65	J	J	6個以上	B
実施例66	K	K	2個以上	B

[0161]

[表4]

表4

ゴム組成物R 4			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
比較例2 4	A 1	0個	C
比較例2 5	A 2	0個	C
比較例2 6	A 3	0個	C
比較例2 7	A 4	0個	C
比較例2 8	A 5	0個	C
比較例2 9	A 6	0個	C
比較例3 0	B 1	0個	C
比較例3 1	B 2	0個	C
実施例6 7	C 1	2個	B
比較例3 2	C 2	1個	C
比較例3 3	C 3	0. 8個	C
実施例6 8	D 1	4個	B
実施例6 9	D 2	2個	B
比較例3 4	D 3	1. 6個	C
比較例3 5	E 1	0個	C
比較例3 6	E 2	0個	C
比較例3 7	E 3	0個	C
比較例3 8	F 1	1個	C
比較例3 9	F 2	0. 7個	C
比較例4 0	F 3	0. 4個	C
比較例4 1	G 1	0個	C
実施例7 0	G 2	2個	B
比較例4 2	H	0個	C
実施例7 1	I	3個以上	B
実施例7 2	J	4個以上	B
実施例7 3	K	2個以上	B

[0162]

\* \* 【表5】

表5

ゴム組成物R 5			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例7 4	A 5	2. 4個	B
比較例4 3	A 6	0. 8個	C
実施例7 5	F 2	2個	B
比較例4 4	F 3	1. 2個	C
実施例7 6	L 1	4個	A
比較例4 5	L 2	0. 8個	C
実施例7 7	M 1	7. 2個	B
比較例4 6	M 2	1. 6個	C
実施例7 8	N 1	3個	B
比較例4 7	N 2	1. 2個	C
比較例4 8	O 1	0個	C
実施例7 9	O 2	4個	A

[0163]

【表6】

表6

ゴム組成物R6			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例80	A1	7. 2個	A
実施例81	A2	7. 2個	A
実施例82	A3	7. 2個	A
実施例83	A4	4個	A
実施例84	A5	2. 4個	A
比較例49	A6	0. 8個	C
実施例85	B1	2個	B
比較例50	B2	1個	C
実施例86	C1	7. 2個	A
実施例87	C2	2個	B
比較例51	C3	1. 6個	C
実施例88	D1	4個	B
実施例89	D2	2個	B
比較例52	D3	1. 6個	C
実施例90	E1	5個以上	B
実施例91	E2	4個以上	B
実施例92	E3	3. 8個以上	B
実施例93	F1	3個	A
実施例94	F2	2個	B
比較例53	F3	1. 2個	C
比較例54	G1	0個	C
実施例95	G2	4個	B
実施例96	H	6個以上	B
実施例97	I	9個以上	B
実施例98	J	6個以上	B
実施例99	K	2個以上	B
実施例100	L1	4個	A
実施例101	N1	3個	A
比較例55	N2	1. 2個	C

[0164]

\* \* [表7]

表7

ゴム組成物R7			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子 の個数	接着強度
実施例102	A5	2. 4個	B
比較例56	A6	0. 8個	C
実施例103	F2	2個	B
比較例57	F3	1. 2個	C
実施例104	L1	4個	A
比較例58	L2	0. 8個	C
実施例105	N1	3個	A
比較例59	N2	1. 2個	C

[0165]

[表8]

表8

ゴム組成物R8			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例106	A1	7. 2個	A
実施例107	A4	4個	A
実施例108	A5	2. 4個	A
比較例60	A6	0. 8個	C
実施例109	B1	2個	B
比較例61	B2	1個	C
実施例110	C1	7. 2個	A
実施例111	C2	2個	B
比較例62	C3	1. 6個	C
実施例112	E1	5個以上	A
実施例113	E2	4個以上	B
実施例114	E3	3. 8個以上	B
実施例115	F1	3個	B
実施例116	F2	2個	B
比較例63	F3	1. 2個	C
比較例64	G1	0個	C
実施例117	G2	4個	A
実施例118	H	6個以上	A
実施例119	I	9個以上	B
実施例120	J	6個以上	B
実施例121	K	2個以上	B
実施例122	L1	4個	A
比較例65	L2	0. 8個	C
実施例123	N1	3個	A
比較例66	N2	1. 2個	C

[0166]

\* \* 【表9】

表9

ゴム組成物R9			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例124	A5	2. 4個	B
比較例67	A6	0. 8個	C
実施例125	F2	2個	B
比較例68	F3	1. 2個	C
実施例126	L1	4個	A
比較例69	L2	0. 8個	C
実施例127	M1	7. 2個	A
比較例70	M2	1. 6個	C
実施例128	N1	3個	A
比較例71	N2	1. 2個	C
比較例72	O1	0個	C
実施例129	O2	4個	A

[0167]

【表10】

表10

ゴム組成物R10			
	熱可塑性樹脂組成物	1分子中の活性原子の個数	接着強度
実施例130	A1	7.2個	A
実施例131	A4	4個	B
実施例132	A5	2.4個	B
比較例73	A6	0.8個	C
実施例133	B1	2個	B
比較例74	B2	1個	C
実施例134	C1	7.2個	B
実施例135	C2	2個	B
比較例75	C3	1.6個	C
実施例136	E1	5個以上	B
実施例137	E2	5個以上	B
実施例138	E3	3.8個以上	B
実施例139	F1	3個	A
実施例140	F2	2個	B
比較例76	F3	1.2個	C
比較例77	G1	0個	C
実施例141	G2	4個	B
実施例142	H	6個以上	A
実施例143	I	9個以上	B
実施例144	J	6個以上	B
実施例145	K	2個以上	B
実施例146	L1	4個	A
実施例147	N1	3個	A

【0168】表1～10から明らかなように、実施例では、活性原子を2個以上有する樹脂を用いているため、ゴムの種類に拘わらず、樹脂とゴムとを強固に接着できる。

#### 【0169】実施例148

接合強度の評価が「B」であったゴム組成物R1／樹脂A5(PA612)の組合せにおいて、溶剤処理により効果を調べた。すなわち、紙((株)クレシア製、「キムワイブワイバーS-200」)を横に3回、縦に1回折り、これの先端部を溶剤(ヘキサフルオロイソプロパンノール)に漬け、樹脂A5(PA612)の試験片(平板状、サイズ100mm×100mm×4mm)の接合面を軽く拭いた。なお、試験片の表面が溶剤で濡れているか否かを目視で判断することにより、清拭されていることを確認した。清拭後、試験片を5分間放置し、水洗し、100°Cの減圧乾燥機で5時間乾燥させ、接着試験に供した。そして、上記実施例1と同様にして、試験片と未加硫ゴム組成物とを用い、複合体を製造した。得られた複合体について、剥離試験により樹脂部材とゴム部

材との接着強度を測定したところ、複合体の接合強度は、評価「A」に向上した。

#### 【0170】実施例149

ヘキサフルオロイソプロパンノールに代えてメタクレゾールを用い、試験片の接合面を拭く以外、実施例148と同様にして複合体を製造した。得られた複合体について、剥離試験により樹脂部材とゴム部材との接着強度を測定したところ、複合体の接合強度は、評価「A」に向上した。

#### 【0171】実施例150

接着強度の評価が「B」であったゴム組成物R1／樹脂H(m-PPE)の組合せにおいて、樹脂H(m-PPE)の試験片(平板状、サイズ100mm×100mm×4mm)の接合面をメタクレゾールで拭く以外、実施例148と同様にして複合体を製造した。得られた複合体について、剥離試験により樹脂部材とゴム部材との接着強度を測定したところ、複合体の接合強度は、評価「A」に向上した。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK03C AK25C AK28C  
AK41A AK46A AK51A AK54A  
AK75C AL09A AN02C AT00A  
AT00C BA03 BA07 BA10A  
BA10C CA02B CA30B EC15B  
EJ05 EJ06 GB31 GB51 JB16A  
JL11  
4F211 AA29 AA34 AA45D AB03  
AB04 AH05 AH17 TA09 TC01  
TH06 TH23 TN60